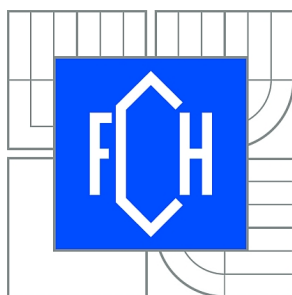




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

**ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ**

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

ANALÝZA DEHTU VZNIKLÉHO SPALOVÁNÍM BIOMASY

ANALYSIS OF TAR FORMED BY COMBUSTION OF BIOMASS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

VÁCLAV CHYTIL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0626/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Václav Chytil	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.	
Konzultanti:	Ing. Ludmila Mravcová, Ph.D.	

Název bakalářské práce:

Analýza dehtu vzniklého spalováním biomasy

Zadání bakalářské práce:

1. Zpracování literární rešerše zaměřené na problematiku spalování biomasy různého původu a složení
2. Výběr vhodné metody pro stanovení alifatických a aromatických uhlovodíků včetně BTX pomocí GC/MS
3. Optimalizace postupu pro úpravu vzorku a izolaci analytů z matrice
4. Analýza reálných vzorků pomocí optimalizované metody
5. Zpracování výsledků a jejich interpretace

Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Václav Chytil
Student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na analýzu dehtu vzniklého při spalování biomasy. Vzorky dehtů byly poskytnuty Energetickým ústavem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně. Jako stanovované skupiny látek byly zvoleny BTEX, polycyklické aromatické uhlovodíky a n-alkany. Před vlastním stanovením byly vzorky (roztoky dehtů v acetonu) upraveny. V případě BTEX a n-alkanů se jednalo pouze o filtraci a ředění, v případě polycyklických aromatických uhlovodíků byly vzorky po filtraci ještě přečištěny přes silikagel pomocí sloupcové chromatografie. Jako analytická metoda pro stanovení BTEX a n-alkanů byla zvolena plynová chromatografie s plamenovým ionizačním detektorem (GC-FID). Polycyklické aromatické uhlovodíky byly stanoveny pomocí plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickým detektorem (GC-MS).

ABSTRACT

This bachelor's thesis is focused on the analysis of the tar formed during combustion of biomass. Samples of the tar were provided by Energy Institute, Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology. BTEX, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and n-alkanes were chosen as groups of target compounds. Samples (tar solutions in acetone) were refined before the final analysis. In the case of BTEX and n-alkanes, only filtration and dilution were used. In the case of polycyclic aromatic hydrocarbons, samples were filtered and then cleaned-up by column chromatography using silica gel. Gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID) was chosen as an appropriate analytical method for the determination of target compounds from selected groups of BTEX and n-alkanes. Target compounds from the group of polycyclic aromatic hydrocarbons were determined by gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS).

KLÍČOVÁ SLOVA

biomasa, BTEX, dehet, n-alkany, polycyklické aromatické uhlovodíky, plynová chromatografie s plamenovým ionizačním detektorem, plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickým detektorem, sloupcová chromatografie

KEYWORDS

biomass, BTEX, tar, n-alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, gas chromatography with flame ionization detector, gas chromatography with mass spectrometric detection, column chromatography

CHYTIL, V. *Analýza dehtu vzniklého spalováním biomasy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 63 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucí mé bakalářské práce prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za velmi cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost. Dále také Ing. Ludmile Mravcové, Ph.D. za nespočet hodnotných doporučení a pomoc s experimentální částí této práce. Poděkování patří také Ing. Petru Lacinovi za užitečné rady a pomoc v analytické laboratoři.

V neposlední řadě bych chtěl také poděkovat Ing. Michaele Charvátové, Ph.D. z Veterinární a farmaceutické univerzity Brno za pomoc při měření na této univerzitě a Ing. Martinu Lisému, Ph.D. z Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně za poskytnutí odborných konzultací.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Biomasa	8
2.1.1 Energetické využití biomasy	8
2.1.2 Spalování biomasy	8
2.1.2.1 Typy biomasy vhodné ke spalování	9
2.2 Dehet	9
2.2.1 Definice dehtu	9
2.2.2 Složení a tvorba dehtu	9
2.2.3 Klasifikace dehtu	10
2.2.4 Stanovení obsahu dehtu	10
2.2.4.1 Gravimetrická analýza	11
2.2.4.2 GC analýza	11
2.3 BTEX	12
2.3.1 Definice BTEX	12
2.3.2 Kontaminace životního prostředí BTEX	12
2.3.3 Toxicita BTEX	12
2.3.4 Metody stanovení BTEX	13
2.4 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)	13
2.4.1 Zdroje PAHs	13
2.4.2 Toxicita PAHs	14
2.4.2.1 Dopady na životní prostředí	14
2.4.2.2 Dopady na zdraví člověka	15
2.4.3 Metody stanovení PAHs	15
2.5 n-Alkany	15
2.5.1 Zdroje a použití n-alkanů	16
2.5.2 Metody stanovení n-alkanů	16
2.6 Zakoncentrování a přečištění vzorků dehtu	17
2.6.1 Sloupcová chromatografie	17
2.6.1.1 Stacionární fáze	17
2.6.1.2 Mobilní fáze	18
2.7 Plynová chromatografie	18
2.7.1 Instrumentace GC	19
2.7.2 Detektory používané při analýze dehtu	21
2.8 Hmotnostní spektrometrie	22
2.8.1 Instrumentace MS	22
2.8.2 Spojení GC-MS	24
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
3.1 Přístroje a zařízení	25
3.2 Standardy a chemikálie	25
3.3 Technické plyny	25
3.4 Pomůcky	25
3.5 Software	25
3.6 Odběr a popis vzorků dehtu	26
3.6.1 Odběr vzorků	26

3.6.2 Popis vzorků.....	26
3.7 Stanovení BTEX ve vzorcích dehtu	27
3.7.1 Úprava vzorků pro stanovení BTEX.....	27
3.7.2 Příprava kalibračních roztoků	27
3.7.3 Analýza upravených vzorků.....	28
3.8 Stanovení PAHs ve vzorcích dehtu	28
3.8.1 Úprava vzorků pro stanovení PAHs.....	28
3.8.2 Příprava kalibračních roztoků	29
3.8.3 Analýza upravených vzorků.....	30
3.9 Stanovení n-alkanů ve vzorcích dehtu.....	30
3.9.1 Úprava vzorků pro stanovení n-alkanů	30
3.9.2 Příprava kalibračních roztoků	30
3.9.3 Analýza upravených vzorků.....	30
4 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	32
4.1 Optimalizace použitých metod	32
4.1.1 Stanovení BTEX	32
4.1.2 Stanovení PAHs	32
4.1.3 Stanovení n-alkanů	33
4.2 Kalibrace	35
4.2.1 BTEX	35
4.2.2 PAHs	35
4.2.3 n-Alkany.....	38
4.3 Mez detekce a mez stanovitelnosti	39
4.4 Výsledky analýzy vzorků dehtu	41
4.4.1 BTEX	41
4.4.2 PAHs	44
4.4.3 n-Alkany.....	48
5 ZÁVĚR.....	56
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	57
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	63

1 ÚVOD

S postupným rozvojem průmyslu a celosvětovým růstem populace je úzce spjat také růst spotřeby energie. Moderní společnost je na ní čím dál více závislá a technologie její výroby, včetně jejího efektivního využití (obnovitelné zdroje), nejsou ještě zdaleka tak dokonalé, aby se nevyskytovaly problémy s nimi spjaté. Prozatím nejrozšířenějším zdrojem získávání energie je spalování fosilních paliv, jejichž zásoby se relativně rychle vyčerpávají. Sice se stále nachází jejich nová ložiska, nicméně poptávka roste čím dál rychleji a je zřejmé, že dříve nebo později bude tohoto zdroje nedostatek. Navíc je nepřehlédnutelný i velmi negativní dopad na životní prostředí při využívání těchto zdrojů (vznik polévatého prachu, výskyt polycyklických aromatických uhlovodíků, oxidů síry, dusíku a dalších nebezpečných škodlivin).

V důsledku toho převládá v současnosti snaha ustupovat od používání fosilních paliv, nahrazovat je buď jadernou energií, nebo obnovitelnými zdroji, mezi které patří například energie sluneční, větrná, vodní, geotermální, případně energie přílivu nebo vzniklá z biomasy. V České republice má největší podíl na získávání alternativní energie právě biomasa. Předností tohoto zdroje je kromě obnovitelnosti také její snadná dostupnost, protože ji tvoří odpady ze zemědělské, potravinářské a lesní výroby, z komunálního hospodářství, z údržby krajiny a péče o ni. V úvahu přichází také záměrné pěstování kulturních plodin, a to za účelem jejich využití jako možného zdroje energie; tato varianta se však potýká s různými problémy, zejména s nedostatkem ploch vhodných pro jejich produkci (konkurence potravinářských a krmivářských účelů) a v mnoha případech i s nedostatkem investic.

Energetické využití biomasy zahrnuje mnoho různých technik, jakými jsou například spalování, biochemická přeměna (kvašení), esterifikace surových bioolejů (biopaliva) nebo získávání odpadního tepla při jejím zpracování (kompostování). V praxi se nejvíce uplatňuje spalování, což je dáno tím, že hlavní podíl na stavbě biomasy mají lehce spalitelné prvky, tj. uhlík a vodík. Plynné produkty spalování jsou tedy především oxid uhličitý a vodní pára. Nicméně někdy tvoří velice podstatnou složku biomasy rovněž jiné dobře spalitelné prvky, jako je síra a dusík, které jsou následně zodpovědné za vznik škodlivých oxidů síry a dusíku. Z tohoto důvodu je nezbytné zabývat se mechanismy spalovacích procesů, protože neodborné provozování spalovacích zařízení může způsobit výrazné překročení emisních limitů stanovených pro tyto i jiné škodliviny (oxid uhelnatý, tuhé znečišťující částice).

Samotné spalování biomasy je nejjednodušší metodou jejího termického zpracování. Vzniká při něm tepelná energie, která se dá následně využít pro vytápění nebo výrobu elektrické energie. Pokud se však podmínky spalování (zejména teplota a množství kyslíku) upraví, vznikají ve velké míře také hořlavé plyny (methan, oxid uhelnatý, vodík), které se dají dále efektivně využít v řadě technologických procesů, kde mohou nahradit např. zemní plyn. Tento typ spalování se nazývá zplyňování. Limitujícím faktorem pro další využití plynů vzniklých při tomto způsobu spalování biomasy je jejich čistota. Vyráběný plyn je vždy znečištěn pevnými částicemi, dehtem, sloučeninami dusíku a síry, jakými jsou amoniak nebo sulfan atp. Zastoupení těchto nečistot je závislé na technologii zplyňování a také na složení biomasy. V současnosti se na zdokonalení procesu zplyňování intenzivně pracuje, a to z důvodu získání co nejčistšího plynu. Jako indikátor čistoty může posloužit analýza vzniklého dehtu, jehož složení a množství vypovídá o efektivnosti daného technologického procesu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Biomasa

Pojem biomasa je v současnosti používán v celé řadě souvislostí, lze pro něj proto nalézt nespočet různých definic, jejichž podstata se odvíjí od úhlu pohledu daného vědního oboru (biologie, energetika, apod.). V obecném pojetí lze biomasu chápat jako organickou hmotu rostlinného nebo živočišného původu. V souvislosti s energetickým využitím je charakterizována jako zdroj obnovitelné energie, který tvoří především odpady ze zemědělství (sláma, zvířecí exkrementy) zbytky dřevní hmoty z lesnictví (větvě, štěpka), dřevozpracujícího průmyslu (piliny, hobliny), dále biologicky rozložitelná složka odpadu z potravinářské výroby, komunálního odpadu, vedlejší produkty z komunálního hospodářství (čistírenské kaly, skládkový plyn) nebo naopak produkty záměrné výrobní činnosti a pěstování v zemědělství a lesnictví (palivové dřevo, energetické rostliny a plodiny) [1, 2].

2.1.1 Energetické využití biomasy

Způsob využití biomasy k energetickým účelům je do značné míry předurčen jejími fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Mezi významné charakteristiky patří vlhkost, respektive obsah sušiny v biomase. Procentuelní obsah sušiny většinou ovlivňuje to, zda je biomasa zpracovávána mokkými (přibližně pod 50 %) nebo suchými procesy (přibližně nad 50 %). Z principiálního hlediska se rozlišuje několik způsobů přípravy biomasy pro energetické využití a získávání energie z ní:

- a) termochemická přeměna biomasy (suché procesy):
 - spalování,
 - pyrolýza,
- b) biochemická přeměna biomasy (mokrý procesy):
 - alkoholové kvašení,
 - methanové kvašení,
- c) fyzikální a chemická přeměna biomasy:
 - mechanická (štípání, drcení, briketování, peletování, atp.),
 - chemická (esterifikace surových bioolejů),
- d) získávání odpadního tepla při zpracování biomasy:
 - při kompostování,
 - při aerobním čištění odpadních vod, apod.

Ze suchých procesů převládá v praxi spalování biomasy, z mokrých pak výroba bioplynu anaerobní fermentací a z ostatních je to výroba methylesterů kyselin bioolejů, získávaných v surovém stavu ze semen olejnatých rostlin [3].

2.1.2 Spalování biomasy

Spalování je proces, při němž vznikají produkty reakce oxidací hořlavých složek paliva vzdušným kyslíkem. Tyto produkty jsou většinou plynné povahy a mohou být buď pouze nositeli tepla, nebo mohou navíc obsahovat i chemickou energii obsaženou v hořlavých plynech, které lze ještě následně spálit (třeba i v jiném zařízení). První případ představuje dokonalé spalování, při němž hořlavé složky paliva zreagují až na konečný produkt. V druhém případě se nejprve jedná o nedokonalé spalování, kdy vzniká energeticky vydatný

plynný meziprodukt, který je dokonale spálen až v další fázi. Pro nedokonalé spalování biomasy byl zaveden nový pojem, a to zplyňování. Praktickým příkladem obou zmíněných dějů může být spalování uhlíku, který představuje nejvíce zastoupený prvek v biomase. Za přítomnosti dostatečného množství kyslíku shoří uhlík až na oxid uhličitý (CO_2), kdežto při jeho nedostatku vznikne pouze oxid uhelnatý (CO), který v sobě ukrývá ještě využitelnou chemickou energii [4].

2.1.2.1 Typy biomasy vhodné ke spalování

Mezi biomasu využitelnou k účelům spalování patří zejména biomasa rostlinného původu. V České republice má tradici především využívání dřevnatých a stébelnatých materiálů. V tropických oblastech se zase běžně vyskytují víceleté traviny, např. cukrová třtina nebo tzv. sloní tráva, které se úspěšně využívají pro svou vysokou výhřevnost. Z hlediska ochrany životního prostředí by bylo optimální využívat pouze odpadní produkty vzniklé při zpracování těchto surovin, avšak pokles spotřeby některých potravin vedl k přeorientování části zemědělské produkce na tzv. energetické plodiny, které jsou pěstovány pouze k určitému energetickému účelu. Mezi takové patří například konopí, šťovík, křídlatka nebo různé druhy slezů. Navzdory těmto údajům se ke spalování stále nejvíce používá odpadní biomasa. Tu tvoří především dřevní odpad (štěpka, piliny, hobliny) a sláma zemědělských plodin, zejména obilovin a řepky [3, 4].

Zvláštní postavení mezi využitelnou odpadní biomasou má tzv. kontaminovaná biomasa, jejímž ekologickým problémem je určitý obsah nežádoucích látek. Mezi kontaminovanou biomasu patří některé odpady ze zemědělské produkce, stavebnictví nebo nábytkářského průmyslu. Typickým zástupcem poslední uvedené skupiny je odpadní dřevotříska, která je často kontaminována různými laky nebo lepidly. Ty mohou při jejím spalování negativně ovlivnit nejen emisní limity, ale dokonce i samotný chod spalovacího zařízení; dochází ke spékání popelovin [5].

2.2 Dehet

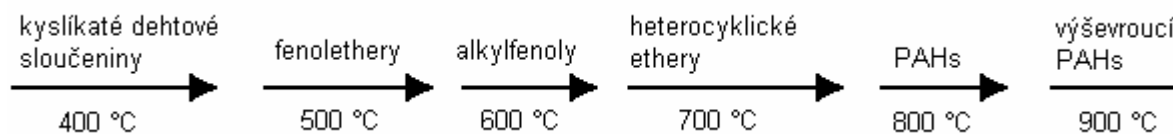
2.2.1 Definice dehtu

Pro dehet jako matrici je používáno mnoho různých definic. Určit přesnou a jednoznačnou definici dehtu v problematice spalování biomasy je však velmi obtížné, protože záleží na mnoha faktorech, jakými jsou např. specifikace jakosti plynu pro konečné použití, jak se dehet odebírá a analyzuje aj. Jedna ze starších definic popisuje dehet následovně: „Organické látky vyrobené na základě tepelných procesů nebo procesů s částečnou oxidací z jakéhokoli organického materiálu jsou nazývány dehtem a jsou obecně považovány za primárně aromatické.“ Novější studie popisují dehet v širším slova smyslu jako komplexní směs zkapalnitelných uhlovodíků, které zahrnují aromatické sloučeniny s jedním až více kruhy společně s dalšími uhlovodíky obsahujícími kyslík a jiné heterogenní prvky [6].

2.2.2 Složení a tvorba dehtu

Dehty vznikají nejčastěji při spalování v sérii komplexních reakcí, jejichž podoba je velmi závislá na reakčních podmínkách. S rostoucí reakční teplotou se objevují i sekundární reakce, které převádí kyslíkaté dehtové sloučeniny na lehké uhlovodíky. Aromáty a olefiny

(alkeny) následně tvoří vyšší uhlovodíky a PAHs v terciárních procesech. Stručný princip formování dehtu při zvyšování teploty ukazuje následující obr. č. 1 [7].



Obr. č. 1: Schématické znázornění tvorby dehtu při spalování biomasy [7]

2.2.3 Klasifikace dehtu

Stejně jako definice, tak také klasifikace dehtu se podle různých literárních pramenů liší. Milne et al. [8] roztrídili dehet do čtyř majoritních skupin na základě reakcí při tepelném krakování:

- primární produkty*, které jsou charakterizovány sloučeninami odvozenými od celulózy, hemicelulózy a ligninu (jsou to majoritní složky biomasy),
- sekundární produkty*, kde jsou převážně obsaženy fenolické látky a olefiny,
- terciární alkyl produkty*, což jsou převážně methyl deriváty aromatických látek (např. methylacenaftalen, methylnaftalen, toluen, inden),
- terciární kondenzované produkty*, které zahrnují různé PAHs bez substituentů (např. naftalen, acenaftalen, anthracen, fenantren, pyren).

Terciární aromáty se tvoří buď až z primárních produktů, případně se již mohou tvořit i přímo z celulózy a ligninu. Rychleji však vznikají právě ze sloučenin odvozených od těchto látek [8].

Jiné dělení dehtů uvádí Centrum pro energetický výzkum v Nizozemsku (Energy research Center of The Netherlands – ECN), které dělí dehtové složky do pěti různých tříd na základě jejich rozpustnosti ve vodě a schopnosti kondenzace [9]:

- dehty nedetekovatelné pomocí GC* – jedná se o nejtěžší dehty, které kondenzují za vysokých teplot i při velmi nízkých koncentracích (dají se kvantifikovat gravimetricky),
- heterocyklické komponenty* (jako fenol, pyridin, kresol) – zpravidla vykazují vysokou rozpustnost ve vodě, a to vzhledem ke své polaritě,
- aromatické sloučeniny* – lehké uhlovodíky o jednom kruhu (např. xylen, styren, toluen), které nejsou podstatné v otázce kondenzace a rozpustnosti,
- lehké PAHs* – o dvou až třech kruzích, kondenzují při relativně vysokých koncentracích a středních teplotách (naftalen, methylnaftalen, acenaftalen, bifenyl),
- těžké PAHs* – o čtyřech a více kruzích, kondenzují za relativně vysokých teplot i při velmi nízkých koncentracích.

2.2.4 Stanovení obsahu dehtu

V posledních desetiletích bylo navrženo a aplikováno několik metod vhodných pro analýzu dehtu ve spalovacím plynu. Většina z nich je založena na kondenzaci dehtu v kapalině (nejčastěji organickém rozpouštědlu) nebo na adsorpci na pevném materiálu. Následuje analýza odebraných vzorků buď gravimetricky, nebo pomocí plynové

chromatografie. Tyto způsoby stanovení se souhrnně označují jako off-line metody. Naproti tomu existují i on-line měřicí metody, jejichž podstatou je analýza spalovacího plynu *in situ*. Mezi takové patří například techniky založené na fluorescenční spektrometrii nebo fotoionizační detekci [10, 11].

Výhody on-line metod v porovnání s off-line metodami spočívají především v následujících bodech [10]:

- a) Dávají okamžité hodnoty koncentrace dehtu v plynu a tím umožňují efektivněji řídit proces spalování již při jeho průběhu.
- b) Není nutné následné pracné zpracování vzorků dehtu v laboratoři.
- c) Eliminuje se vliv dodatečných polymerizačních nebo oxidačních reakcí ve vzorcích.
- d) Představují celkové snížení nákladů na analýzu.

Jak již bylo zmíněno výše, při off-line analýze dehtu se majoritně používají dvě analytické metody: GC a gravimetrie. Plynová chromatografie umožňuje stanovit koncentrace individuálních sloučenin v dehtu v koncentracích řádově $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ rozpouštědla. Ne všechny složky dehtu jsou však pomocí GC detekovatelné. Jedná se především o první třídu sloučenin podle ECN (viz kapitola 2.2.3). Tyto vysokomolekulární složky však lze kvantifikovat pomocí gravimetrie, jejímž výsledkem je zjištění obecné koncentrace vysokomolekulárních dehtů v $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ rozpouštědla. Výsledky analýz se většinou přepočítávají z koncentrace v rozpouštědle na koncentraci ve vzniklém plynu, tj. na $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [12].

2.2.4.1 Gravimetrická analýza

Vychází ze standardních postupů pro gravimetrické stanovení pevných částic, které jsou obsaženy v organických látkách. Vzorek dehtu je nejprve přefiltrován a poté extrahován v Soxhletově aparatuře za použití isopropanolu jako rozpouštědla. Po extrakci následují dva odlišné procesy. Extrakční patrona spolu se zbytkem vzorku je vysušena a zvážena. Hmotnost pevných částic je potom určena rozdílem hmotností patrony se vzorkem a patrony prázdné. Získaný extrakt v isopropanolu je kvantitativně převeden do předem zvážené baňky, která je umístěna na rotační vakuovou odparku. Po odpaření je baňka umístěna do exsikátoru. Suchá baňka je poté zvážena a hmotnost gravimetrického dehtu zjištěna opět odečtem [12].

2.2.4.2 GC analýza

Přítomnost dehtu ve vzniklém plynu se obvykle indikuje na základě přítomnosti polycyklických aromatických uhlovodíků (PAHs) podle US EPA, fenolů a BTEX. Kvantitativní stanovení každé z uvedených skupin látek se nejčastěji provádí:

- 1) plynovou chromatografií s plamenově ionizační detekcí (GC-FID) [13],
- 2) nebo častěji plynovou chromatografií ve spojení s hmotnostním spektrometrem jako detektorem (GC-MS) [14, 15].

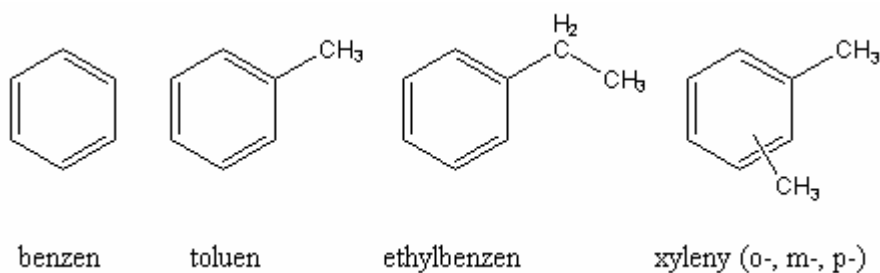
Analýzy se většinou realizují s použitím vnitřních standardů, což je výhodné především pro odhadnutí semi-quantitativního složení dehtu. Kromě uvedených metod, o kterých je podrobněji pojednáno v kap. 2.7, se k analýze využívá také infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR spectrometry), spektroskopie nukleární magnetické resonance (NMR spectroscopy) [16], nebo fluorescenční spektroskopie [11].

2.3 BTEX

2.3.1 Definice BTEX

Také pro BTEX lze v literatuře nalézt různé definice. Rozdíl mezi nimi však není tak veliký jako v případě dehtů, protože tato zkratka zastupuje 6 konkrétních sloučenin (viz dále).

- Definice US EPA: „BTEX je termín používaný pro benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny (ortho-, meta- a para- izomery), tj. těkavé aromatické sloučeniny, které se obvykle nachází v ropných produktech, jako je benzín nebo motorová nafta.“
- Definice Amerického geologického institutu: „Těkavé, monocyklické aromatické sloučeniny přítomné v dehtu, ropných produktech a různých organických chemických výrobcích. Jsou nejvíce rozpustné z hlavních sloučenin benzínu, a proto slouží jako časté ukazatele kontaminace benzínem.“
- Definice Evropské agentury pro životní prostředí: „BTEX je skupina látek, které jsou kvantifikovány jednou analytickou metodou. Toluen, ethylbenzen a tři izomery xyleny jsou bezbarvé kapaliny, nemísitelné s vodou, avšak dobře mísitelné s organickými rozpouštědly. Mají charakteristický silný zápach a jsou vysoce hořlavé.“ [17]



Obr. č. 2: Strukturní vzorce BTEX

2.3.2 Kontaminace životního prostředí BTEX

Hlavním zdrojem kontaminace BTEX je únik benzínu z vadných a špatně udržovaných podzemních zásobníků. Jinými zdroji znečištění jsou úniky z velkých zařízení, povrchových skvrn a potrubí. Při úniku do životního prostředí může dojít k jejich vypaření, rozpouštění, adsorbci na půdních částicích nebo k biologické degradaci. Vypařování BTEX z benzínu běžně nastává při jeho tankování na čerpacích stanicích – za charakteristický zápach benzínu jsou tedy zodpovědné právě BTEX. Schopnost BTEX rozpouštět se ve vodě umožňuje jejich pohyb v podzemních vodách. Pokud dojde k adsorbci na půdní částice, transport je podstatně pomalejší. Biologická degradace je pozvolná a je podmíněna přítomností kyslíku [18]. V plynném stavu přispívají ke globálnímu oteplování, poškozování ozónové vrstvy a horší fotochemické tvorbě ozónu [19].

2.3.3 Toxicita BTEX

Prozatím nejsou k dispozici žádné studie, které by přímo charakterizovaly zdravotní rizika při expozici směsi BTEX. Expozice každé z jednotlivých chemických látek může vyvolat neurologické poškození prostřednictvím změn v membránách neuronů. Benzen může

navíc způsobit hematologické poškození, které v konečném důsledku často vede až k chudokrevnosti, případně k leukémii. Existují důkazy, že také ethylbenzen může být pro některé tkáně karcinogenní, v porovnání s toluenem a xyleny, u kterých nebyly takové účinky prokázány [20].

2.3.4 Metody stanovení BTEX

Pro analýzu BTEX se používá mnoho různých analytických metod. Mezi nejběžnější patří plynová chromatografie, a to s různými způsoby detekce. Nejčastěji se využívá plamenově ionizační detektor (FID) [21, 19] a fotoionizační detektor (PID) [22, 23]. Podle Dórea et al. [22] má PID vyšší citlivost pro ethylbenzen a xyleny než FID.

Kromě detektorů FID a PID lze k detekci využít také hmotnostní spektrometr (MS). Spojení GC-MS je sice finančně nákladné, avšak vhodné zejména v případě, pokud je vzorek znečištěn látkami, které mohou interferovat s analyty a rušit tak stanovení [24, 25].

Speciální techniku pro analýzu těchto látek představuje spektrometrie iontové mobility (IMS), která je rovněž citlivá na těkavé organické látky a navíc nabízí výhody, jakými jsou přenosnost, nízká cena, rychlá odezva a vysoká citlivost [26].

2.4 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)

PAHs tvoří velkou a heterogenní skupinu organických znečišťujících látek, které vznikají a jsou emitovány jako důsledek neúplného spalování organického materiálu. Proto tvoří majoritní skupinu látek přítomnou v dehtu vzniklém právě při spalování biomasy.

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou složeny z různého počtu navzájem spojených benzenových jader, a to v lineárním, angulárním (úhlovém) nebo klusterovém uspořádání.

Podle definice obsahují pouze atomy uhlíku a vodíku, nicméně atomy dusíku, síry nebo kyslíku mohou snadno nahradit uhlíkový atom v benzenových jádrech a vytvořit tak heterocyklické aromatické sloučeniny, které se spolu s PAHs běžně vyskytují. Dalšími analogy, které se v životním prostředí obvykle nachází po boku PAHs, jsou PAHs substituované alkyl skupinami. Celá skupina PAHs a příbuzných sloučenin je někdy označována jako polycyklické aromatické sloučeniny (polycyclic aromatic compounds – PACs).

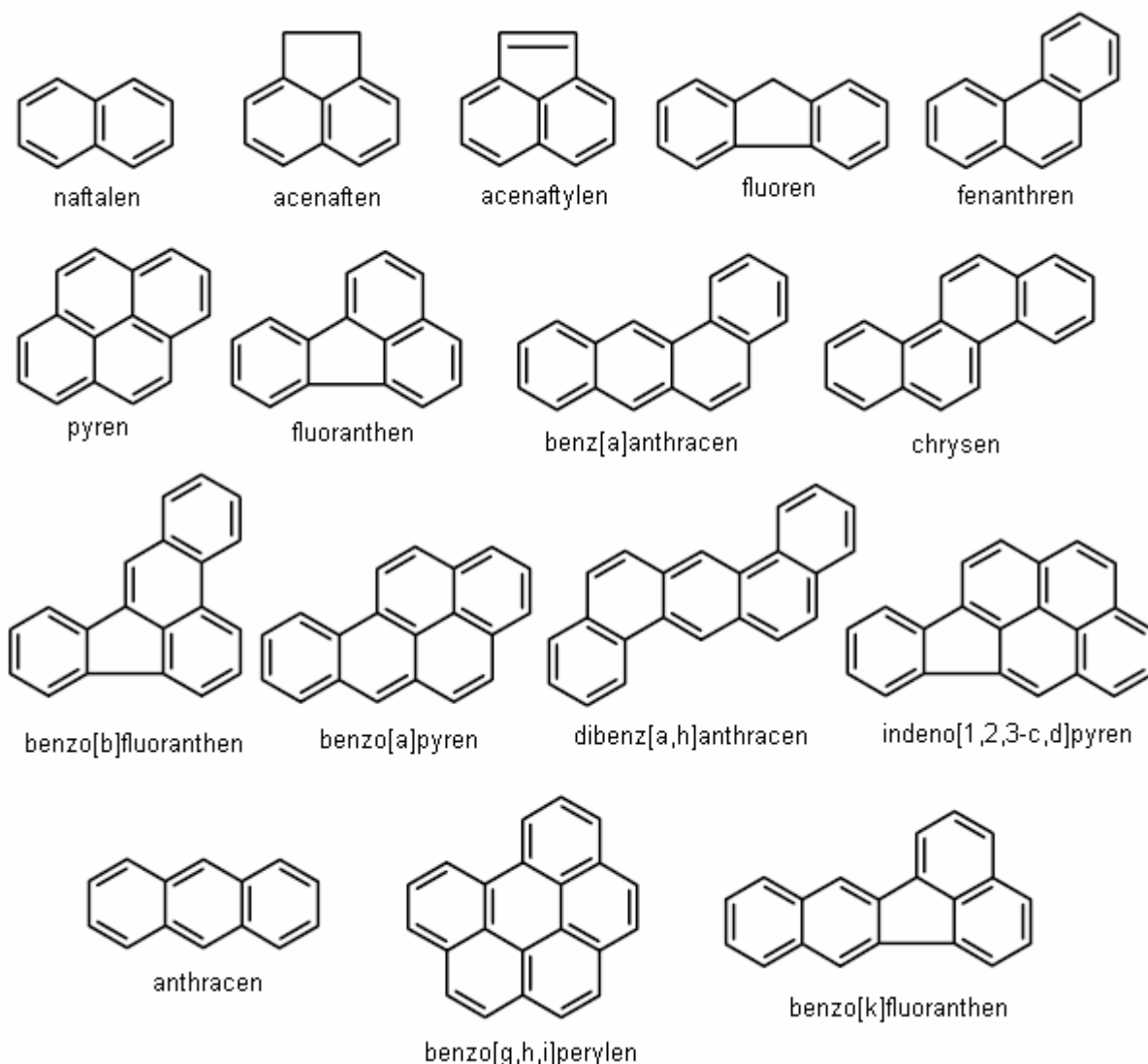
PAHs byly důkladně studovány vzhledem k toxicitě, persistenci a kumulaci v ekosystémech. Tyto studie jsou většinou omezeny na 16 konkrétních PAHs, které uvedla americká Agentura pro ochranu životního prostředí (US EPA) jako prioritní polutanty [27].

2.4.1 Zdroje PAHs

V současnosti jsou prezentovány dva základní zdroje PAHs. Jedná se o zdroje přírodní a antropogenní, tj. vzniklé činností člověka:

- a) *přírodní zdroje* – přirozené lesní požáry a vulkanická činnost;
- b) *antropogenní zdroje* – v dnešní době jsou v kontaminaci rozhodující, jedná se především o:
 - spalování fosilních paliv v elektrárnách, domácích topeništích, ve vznětových a zážehových motorech;
 - zahřívání a pyrolýzu prakticky jakékoliv organické látky;
 - ochlazování kouřových plynů (kondenzují na sazích a polétavém popílku);

- odpady z koksáren, ropných závodů, výroben sazí a metalurgických provozů;
- uvolňování z materiálů, které je obsahují (např. asfaltové izolace střech nebo otěr asfaltových povrchů vozovek a pneumatik) [28].



Obr. č. 3: Strukturní vzorce 16 US EPA PAHs [27]

2.4.2 Toxicita PAHs

2.4.2.1 Dopady na životní prostředí

PAHs jsou toxické pro velkou skupinu živých organismů. Důvodem je jejich schopnost způsobit rakovinu, poruchy reprodukce, případně různé mutace (hlavně u zvířat). Mezi problematické vlastnosti těchto sloučenin patří jejich perzistence, což je schopnost odolávat přirozeným rozkladným procesům. Do atmosféry se PAHs dostávají při spalovacích procesech, a to většinou naadsorbované na saze nebo na prachové částice. Potom jsou schopny transportu na velké vzdálenosti, což má za následek to, že stopy těchto látek jsou detekovatelné i na velmi odlehlých místech Země [29].

2.4.2.2 Dopady na zdraví člověka

Některé PAHs představují pro člověka závažné zdravotní riziko. Nebezpečí spočívá zejména v jejich karcinogenitě a schopnosti ohrozit zdravý vývoj plodu. Tyto negativní účinky byly prokázány především u benzo[a]pyrenu. Tato sloučenina se může do organismu dostat buď dýchacími cestami, nebo průnikem přes pokožku. Expozice pak může způsobit následující dopady na zdraví člověka:

- ohrožení zdravého vývoje plodu,
- riziko onemocnění rakovinou,
- podráždění až popálení kůže,
- dlouhodobé ztenčení a popraskání pokožky.

Celkový biologický účinek PAHs se však velmi obtížně odhaduje, protože účinnost jednotlivých karcinogenů je závislá na formě, ve které jsou ve vzorcích přítomny; rovněž může být velmi ovlivňována přítomností ostatních látek ve vzorku. Jedná se především o fenoly a n-alkany s dlouhým řetězcem, které samy o sobě nevykazují karcinogenní účinky, ale v mnoha případech zvyšují účinky látek s prokázaným karcinogenním působením (tzv. synergismus). U některých látek však byla prokázána také inhibice karcinogenního účinku, např. u benzo[a]pyrenu, což mohou způsobit PAHs s menší molekulou (3 až 4 jádra), které se většinou vyskytují v řádově větším množství než právě benzo[a]pyren [28, 29].

2.4.3 Metody stanovení PAHs

Prvními metodami, používanými pro detekci benzo[a]pyrenu a ostatních PAHs jako karcinogenních složek černouhelného dehtu, byly metody fluorescenční. Důvodem byla jejich silná schopnost fluoreskovat při působení UV světla. Tyto metody jsou sice schopny stanovit již subnanogramové množství, avšak mají tendenci být poměrně neselektivní. Získaná spektra jsou totiž velmi často nedostatečně rozlišena [30].

Snahy vyhnout se tomuto problému vedly k využití ultrafialové absorpční spektrofotometrie jako detekční metody, a to spolu s předseparačními technikami, jakými jsou kapalinová chromatografie (LC) a tenkovrstvá chromatografie (TLC), které byly používány k izolaci konkrétních PAHs, zejména benzo[a]pyrenu. Bylo však zjištěno, stejně jako u fluorescenčních technik, že i v tomto případě může docházet k překrytí spekter, což vyžaduje úplnou separaci složek vzorku, aby mohlo být zajištěno přesné a správné stanovení jednotlivých sloučenin [30]. Proto se od obou těchto technik ustoupilo a byly nahrazeny selektivnější vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC) s fluorescenční detekcí [31], případně vysoce citlivou a selektivní plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GC-MS), která patří v současnosti mezi nejvíce používané [32, 33, 34, 35].

K detekci PAHs byla rovněž používána plynová chromatografie s plamenově ionizační detekcí (GC-FID), avšak tento typ detekce je poměrně málo selektivní a jakákoliv případná koeluze jiné složky může zkreslit výsledek analýzy [28]. Nicméně i tato metoda se ještě v některých případech používá [36].

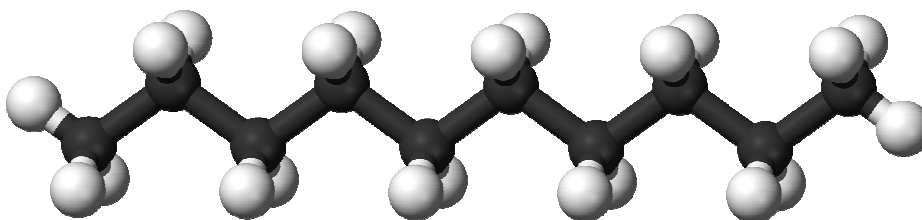
2.5 n-Alkany

Alkany, neboli nasycené uhlovodíky, tvoří základní skupinu organických sloučenin. Až na výjimky se jedná o nejméně reaktivní skupinu těchto sloučenin, což je způsobeno velmi

stabilními jednoduchými kovalentními vazbami mezi atomy uhlíku a vodíku. Znamená to, že v jejich molekulách nalezneme pouze tyto typy vazeb: C–C a C–H [37].

Alkany lze rozdělit na acyklické a cyklické, přičemž acyklické se ještě dále dělí na lineární a rozvětvené. Počínaje butanem, mají alkany se stejným sumárním vzorcem více izomerů; samotný název v tom případě obecně pojmenovává všechny tyto izomerní látky. Pro odlišení izomeru s lineárním (tj. nerozvětveným) řetězcem se předřazuje jménu alkanu písmeno *n* (od slova *normální*), které je spojeno s další částí názvu pomlčkou [38].

Stejně jako alkany obecně, také *n*-alkany jsou nepolární, takže se rozpouští pouze v nepolárních nebo slabě polárních organických rozpouštědlech. Proto se jedná o hydrofobní látky, čehož se využívá při jejich aplikaci jako maziva nebo konzervačního prostředku při ochraně kovů [39].



Obr. č. 4: Kuličkový model *n*-dekanu [38]

2.5.1 Zdroje a použití *n*-alkanů

V této kapitole jsou uvedeny pouze zdroje a použití těch *n*-alkanů, které byly zjišťovány v rámci této bakalářské práce, tj. ty, jejichž uhlíkatý řetězec obsahoval 10 až 32 atomů uhlíku. Dekany až hexadekany jsou poněkud viskózní vysokovroucí kapaliny. Tyto alkany se nacházejí v petroleji, leteckém benzínu nebo motorové naftě. Petrolej byl používán v petrolejových lampách a ohřívačích. Je méně těkavý než benzín a také méně náchylný k vytváření výbušných směsí. Letecký benzín je petroleji podobný, avšak je více rafinovaný a méně zapáchající. Motorová nafta obsahuje i alkany s poměrně vysokými body tuhnutí, což může v chladném počasí způsobit obtíže s jejím používáním, protože tyto mohou ztuhnout a ucpat tak přívod paliva. Alkany s více než 16 atomy uhlíku se nejčastěji používají jako mazací a topné oleje. Často jsou nazývány minerální oleje, protože pocházejí z ropy, která byla kdysi považována za minerál [39].

Vyšší *n*-alkany se v přírodě vyskytují rovněž v listových epikutikulárních voscích rostlin. Z nich se mohou transportovat do řek nebo moří, kde následně dochází k jejich adsorpci na přítomné sedimenty [40]. Také je můžeme identifikovat v atmosférických aerosolech [41].

2.5.2 Metody stanovení *n*-alkanů

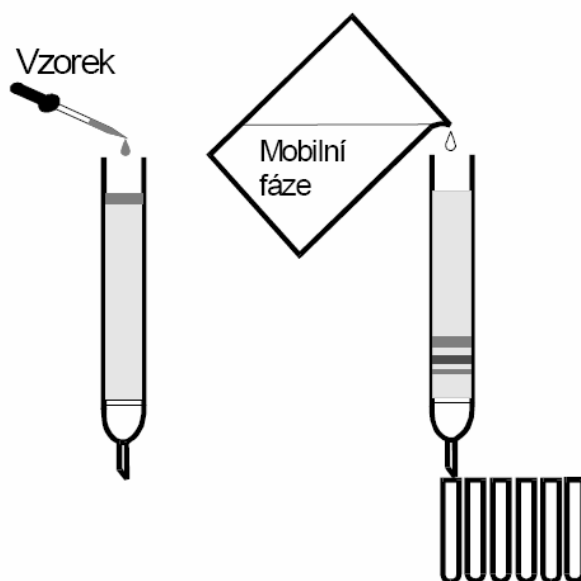
Pravděpodobně nejvíce používanou metodou pro stanovení *n*-alkanů v organických rozpouštědlech je plynová chromatografie s plamenovým ionizačním detektorem (GC-FID) [40, 42, 43], a to zejména z důvodu výborné citlivosti tohoto detektoru na organické látky s C–H vazbami. V některých studiích se však autoři spíše přiklánějí k plynové chromatografii ve spojení s hmotnostním spektrometrem (GC-MS) [41], jehož výhodou je přesná identifikace analyzovaných látek podle poměru hmotnost/náboj.

2.6 Zakoncentrování a přečištění vzorků dehtu

V rámci této bakalářské práce bylo provedeno zakoncentrování a přečištění pouze před analýzou PAHs. Z tohoto důvodu je následující kapitola zaměřena jen na metodu vhodnou pro přečištění právě tohoto typu sloučenin. Spolu s PAHs se ve vzorcích dehtu vyskytují i další látky, které mohou rušit nebo dokonce zcela znemožnit vlastní analýzu. K odstranění těchto sloučenin se nejčastěji používá sloupcová chromatografie, případně gelová permeační chromatografie, méně často potom extrakce kapalina-kapalina nebo chromatografie na tenké vrstvě [28, 30, 33, 44].

2.6.1 Sloupcová chromatografie

Tato metoda představuje jeden z typů kapalinové chromatografie, konkrétně kapalinovou adsorpční chromatografii (LSC), která využívá interakce mezi složkami vzorku a tuhou stacionární fází (adsorbentem) v prostředí mobilní fáze (eluentu). Na začátek, obvykle skleněné kolony naplněné adsorbentem, se vnese vzorek a při promývání eluentem se složky tohoto vzorku pohybují ve směru eluentu tím rychleji, čím méně jsou adsorbovány. Malé částice adsorbentu jsou na počátku ve styku pouze s mobilní fází, jejíž molekuly obsadí celý povrch tohoto adsorbentu. Pokud se v mobilní fázi objeví analyt, jehož adsorpční energie je větší než adsorbční energie eluentu, je tento analyt adsorbován a vytěsňuje tak odpovídající počet molekul eluentu zpět do mobilní fáze [45].



Obr. č. 5: Schéma základního experimentálního uspořádání LSC [46]

2.6.1.1 Stacionární fáze

U kapalinové adsorpční chromatografie jsou jako stacionární fáze nejčastěji používány silně polární adsorbenty, které jsou plně porézní. Mezi takové patří například silikagel, alumina nebo florisil, přičemž nejpoužívanějším je silikagel. Jedná se o sušený amorfní gel kyseliny křemičité, který je dostupný s různě velkými částicemi, a to kulovitými nebo nepravidelnými. Struktura silikagelu ovlivňuje značnou měrou jeho vlastnosti; je polární, protože na svém povrchu obsahuje silanolové ($-\text{SiOH}$) a siloxanové (Si-O-Si) skupiny.

Dosažitelnost silanolových skupin je důležitá pro vlastní separaci, protože ta se uskutečňuje prostřednictvím vodíkových vazeb právě na tyto skupiny. Naopak interakce analytu se siloxanovými skupinami jsou nežádoucí. Na vzduchu přijímá silikagel velice snadno vodu, a proto je nutné ho před použitím aktivovat – obvykle při teplotě 180 °C po dobu tří hodin. Mezi nevýhody tohoto adsorbentu patří jeho malá stabilita při pH menším než 2 a větším než 8. Naopak výhodou je snadná dostupnost a přijatelná cena [45, 47].

Stacionární fáze tvořená krystalickou formou oxidu hlinitého se nazývá alumina. Částice tohoto sorbentu mají na svém povrchu velmi aktivní hydroxylová a elektron akceptorová centra, což umožňuje vytvářet silné interakce mezi tímto adsorbentem a polárním analytem. Na rozdíl od silikagelu, lze tento adsorbent použít v oblasti pH 8 až 11, která je vhodná pro separaci kyselých složek od neutrálních. Obsah vody v mobilní fázi poměrně značně ovlivňuje aktivitu povrchu Al_2O_3 . Již velmi malá množství vody vyvolávají velkou změnu aktivity povrchu tohoto adsorbentu a tím i retenci separovaných látek. Nevýhodou, v porovnání se silikagelem, je menší kapacita stacionárních fází na bázi oxidu hlinitého [48].

Florisil představuje křemičitan hořečnatý. Také v tomto případě se jedná o polární sorbent, jehož vlastnosti leží mezi silikagelem a aluminou. Ve většině případů dává stejné pořadí eluovaných složek jako alumina. Jeho nevýhodou je vyšší cena [45].

2.6.1.2 Mobilní fáze

Při aplikaci polárních adsorbentů v kapalinové adsorpční chromatografii je nutné použít nepolární, nebo slabě polární mobilní fázi, aby došlo k přiměřené retenci složek. Také je nezbytné, aby polarita mobilní fáze byla přímo úměrná její eluční síle; platí, že čím je tato síla větší, tím je eluent pevněji sorbován a o to méně jsou sorbovány separované složky; proto mají kratší retenční časy. Mezi běžná rozpouštědla patří například pentan, cyklohexan, benzen, ethylether, dichlormethan, aceton nebo voda (uvedeno podle stoupající eluční síly). V běžné praxi však obvykle nestačí jediné čisté rozpouštědlo k eluci žádaných složek; tento problém je řešen tak, že se k eluentu s malou eluční silou přidá malé množství eluentu s vyšší eluční silou. Příkladem takové binární směsi může být hexan jako rozpouštědlo s nulovou eluční silou a 5–20 obj. % dichlormethanu, která je potom vhodná pro zakoncentrování PAHs [28, 45].

2.7 Plynová chromatografie

Jak již bylo uvedeno v předešlých kapitolách, nejvhodnější metodou pro stanovení sledovaných analytů (BTEX, PAHs, n-alkany) ve vzorcích dehtu je plynová chromatografie s různými způsoby detekce.

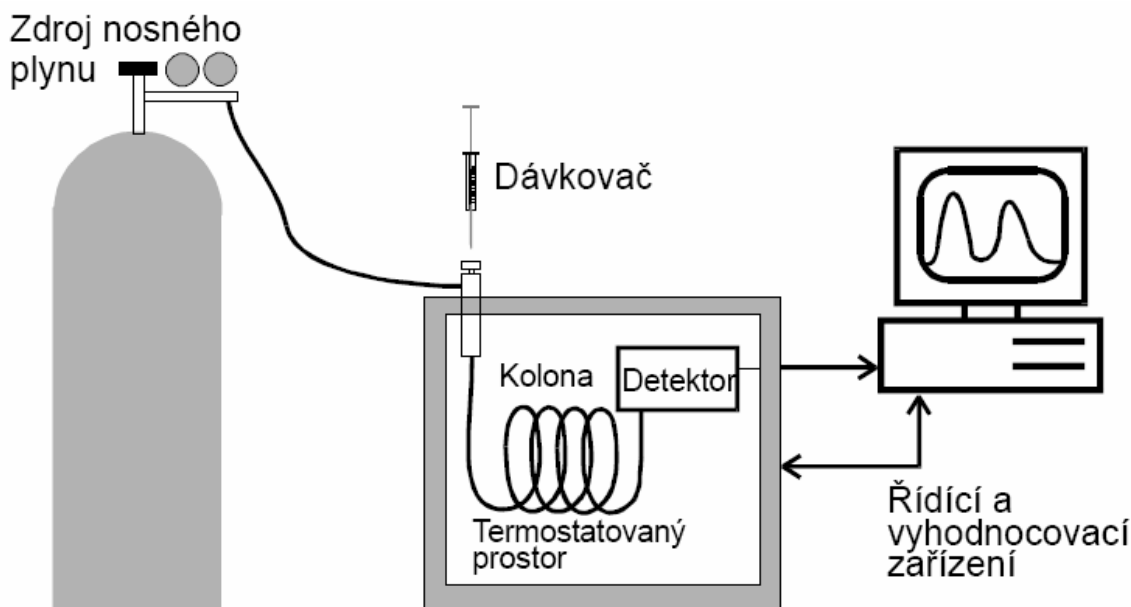
Plynová chromatografie (GC) nese své označení podle skupenství mobilní fáze, kterou je plyn, běžně nazývaný nosný plyn. GC se používá pro separaci, identifikaci i kvantifikaci složitějších směsí plynů, těkavých látek a především organických sloučenin s bodem varu menším než 400 °C [48]. Podle převažujícího mechanismu separace se používají dvě základní varianty GC:

- 1) *adsorpční plynová chromatografie* (GSC) – stacionární fáze je tvořena pevným adsorbentem;
- 2) *rozdělovací plynová chromatografie* (GLC) – stacionární fázi tvoří film netěkavé kapaliny nanesené na povrchu tuhého nosiče.

V plynové chromatografii jsou jednotlivé složky vzorku separovány na základě rozdílných interakcí se stacionární fází a jsou postupně vymývány nosným plynem, tj. mobilní fází. Nosný plyn je inertní plyn, který má za úkol pouze transport složek kolonou; neinteraguje ani se separovanými složkami, ani se stacionární fází. Složky vycházející z kolony jsou potom registrovány detektorem a signál (odezva) odpovídající jejich obsahu (koncentraci) v nosném plynu je zaznamenáván jako funkce času nebo objemu. Celá separace se provádí buď při konstantní, nebo při proměnlivé teplotě (teplotní program) [47, 48].

2.7.1 Instrumentace GC

Základní schéma plynového chromatografu je znázorněno na obr. č. 6. Zásobníkem plynné mobilní fáze (nosného plynu) je tlaková nádoba. Nosný plyn je přes redukční ventil veden do dávkovače, chromatografické kolony a detektoru. Poslední tři zmíněné komponenty jsou umístěny v termostátovaném prostoru, který umožňuje individuální nastavení teplot. Konstantní průtok nosného plynu kolonou zajišťují regulační prvky a celý průběh analýzy je řízen počítačem, který také slouží ke zpracování signálu z detektoru [46].



Obr. č. 6: Základní schéma plynového chromatografu [46]

Nosný plyn – úlohou tohoto plynu je transportovat složky vzorku kolonou. Mezi nejčastěji používané nosné plyny patří dusík, argon, vodík a helium. Volba nosného plynu mnohdy závisí i na použitém detektoru. Na čistotu plynů, používaných jako mobilní fáze v GC, jsou kladeny vysoké požadavky, protože nečistoty jako voda a kyslík mohou způsobovat nežádoucí interakce se sorbentem nebo analytem [49].

Regulace tlaku a průtoku nosného plynu kolonou je rovněž důležitou součástí analýzy, protože průtok ovlivňuje jak kvalitativní, tak i kvantitativní analýzu. Nejjednodušším způsobem regulace průtoku je vytvoření velkého tlakového spádu před kolonou, vůči němuž jsou pak změny tlaku v koloně v průběhu analýzy zanedbatelné. Zařízení před kolonou proto musí mít podstatně větší odpor, než změny odporu v koloně v průběhu analýzy. Toho se dá docílit například zařazením kapiláry nebo jehlového ventilu [50].

Dávkování vzorku se nejčastěji provádí pomocí mikrostříkačky opatřené jehlou. Vzorek v kapalném nebo v plynném stavu je v lineru nástřikového portu nadávkován do proudu nosného plynu. Nástřikový port je opatřen pryžovým septem a celý je vyhříván na zvolenou teplotu. Kapalně vzorky je nutno okamžitě zplynit, aby vstupovaly do kolony už v podobě par. Pro zabránění zpětné kondenzace je důležité, aby teplota dávkovače přesahovala teplotu varu nejméně těkavé analyzované složky vzorku aspoň o 50 °C. Dávkování vzorku lze provádět několika technikami, z nichž nejběžnější je dávkování s děličem toku (split injection), dávkování bez děliče toku (splitless injection), dávkování přímo do kolony (on column injection) a dávkování s programově zvyšovanou teplotou vypařování vzorku (PTV injection).

- a) *Dávkování s děličem toku* se používá u vzorků s vysokou koncentrací analyzovaných složek. Po odpaření a smíchání s nosným plynem je na kolonu unášena pouze malá část nástřiku (0,1-10 %).
- b) *Dávkování bez děliče toku* je vhodné při analýze zředěných vzorků. Ani v tomto případě však není nadávkován celý objem vzorku, pouze přibližně 80 % (kvůli zabránění rozšíření zón separovaných složek – tzv. chvostování píků).
- c) *Dávkování přímo do kolony* má své využití při analýze látek, které se rozkládají při teplotě těsně nad jejich bodem varu. Vzorek se v tomto případě vnáší při teplotě nižší než je teplota varu použitého rozpouštědla [46, 49].

Kolony – v plynové chromatografii rozlišujeme dva základní typy kolon: náplňové a kapilární. Vzhledem k vyšší účinnosti se v současnosti při většině prováděných analýz používají kolony kapilární.

Náplňové kolony jsou kovové nebo skleněné trubice s vnitřním průměrem 2–6 mm a délkou 1–5 m. Plní se granulovaným materiálem, například adsorbentem (u GSC) nebo nosičem pokrytým kapalnou stacionární fází (u GLC). Jako neaktivní nosiče se používají křemelina a modifikovaná křemelina. Průměr částic adsorbentů a nosičů se pohybuje v rozmezí 0,13 až 0,40 mm. Použitím menších částic se dosáhne lepší účinnosti, nicméně v tomto případě musí být vyvinut větší tlak pro transport mobilní fáze kolonou [48].

Kapilární kolony jsou otevřené kapiláry zhotovované nejčastěji z taveného křemene, méně často pak ze skla, plastu (polyamidy, teflon) nebo kovu (nerezová ocel). Křemenné kapiláry se navíc většinou potahují tenkou vrstvou polyimidu, který eliminuje jejich křehkost (stávají se tak pružnější). Vnitřní průměr těchto kolon je 0,1 až 0,7 mm, délka 15 až 100 m. Stacionární fáze je buď ukotvena na jejich vnitřních stěnách (vrstva o tloušťce 0,1–10 μm), nebo je volně vyplňuje v celém jejich objemu [45, 48].

Termostat – slouží k udržení konstantní teploty kolony a k tvorbě teplotního programu. Teplotní program je vhodný zejména pro separaci směsi složek s širokým rozsahem bodů varu. Při zvýšení teploty kolony se zvýší i tlak par dané složky a sníží se její retenční čas, čímž se dosáhne zkrácení doby analýzy [48].

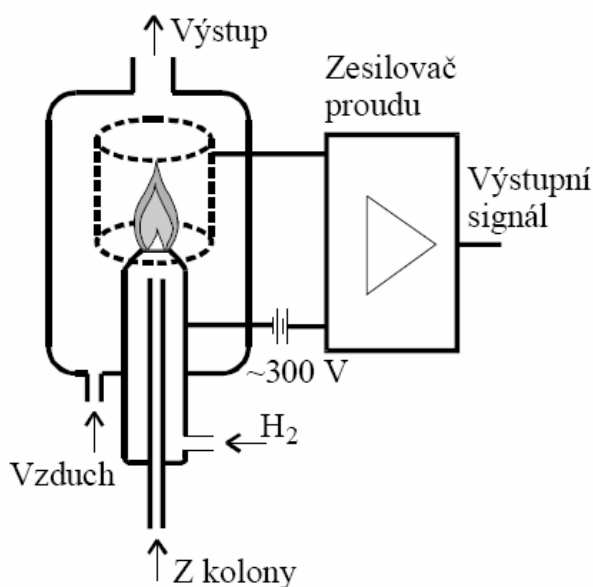
Detektory – představují zařízení reagující na změny složení protékající mobilní fáze, které převádí na měřitelný signál. Obecné požadavky na detektor jsou rychlá odezva, vysoká citlivost a stabilita základního signálu. Detektory je možno rozdělit podle dějů, které při vlastní detekci probíhají, a to na *destrukční* a *nedestrukční*. Při destrukčním typu detekce se daná látka nevratně změní. Takovými detektory jsou například FID, AFID a hmotnostní spektrometr. Naopak při nedestrukční detekci prochází látka detektorem bez toho, aby se

nějak chemicky změnila. Do této skupiny detektorů patří kupříkladu TCD, argonový a heliový detektor, případně infračervený spektrometr [47, 50].

2.7.2 Detektory používané při analýze dehtu

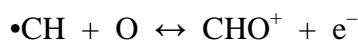
V předchozích kapitolách bylo uvedeno mnoho způsobů detekce, které se využívají při analýze dehtu plynovou chromatografií. V následující kapitole jsou podrobněji popsány pouze ty detekční systémy, které byly využity při analýzách v rámci této bakalářské práce.

Plamenový ionizační detektor (FID) – pracuje na principu měření změny ionizačního proudu vodíko-vzduchového plamene, který hoří mezi dvěma elektrodami. Tuto změnu vyvolává analyt, který je právě (pomocí nosného plynu) eluován z chromatografické kolony. Anodou je kovová část tělesa hořáku, katodu zase tvoří kovová síťka nebo trubička, umístěná těsně nad plamenem. Výstup z kolony ústí přímo do hořáku, kde dochází k ionizaci složek vzorku. Při ní vznikají kladné ionty daných sloučenin a uvolňují se elektrony. Pohyb těchto elektronů je poté, a to působením elektrického pole, usměrněn k příslušným elektrodám; označuje se jako ionizační proud. Ne všechny látky jsou však za daných podmínek ionizace schopné. Mezi sloučeniny, které v tomto případě ionty ochotně poskytují, patří především uhlovodíky; tento detektor je proto univerzální pro stanovení organických sloučenin [47, 48, 50].



Obr. č. 7: Schéma plamenového ionizačního detektoru [46]

Mechanismus ionizace je poměrně složitý. Při hoření se uvolňuje tepelná energie, která štěpí chemické vazby organických látek za vzniku radikálů $\bullet\text{CH}$. Tyto se potom oxidují v oxidační zóně plamene za vzniku iontů CHO^+ a elektronů podle následující rovnice:



Kromě výše uvedené rovnice, která je rozhodující pro odezvu detektoru, však v plameni probíhá i řada dalších reakcí. Nicméně z uvedeného vyplývá, že FID není citlivý na ty sloučeniny, které tepelným štěpením neposkytují radikály $\bullet\text{CH}$ a proto lze říci, že odezva tohoto detektoru závisí na počtu uhlíkových atomů v molekule stanovené sloučeniny, které

jsou následně schopny poskytnout ionty CHO^+ . Mezi atomy uhlíku, které nejsou schopny ionizace, patří například ty, jež jsou v ketoskupinách (s vazbou $\text{C}=\text{O}$). Dále nelze ionizovat sloučeniny uhlíku bez vazby C-H , jako je CO , COS nebo CS_2 . Heteroatomy přítomné v molekulách organických sloučenin mohou odezvu tohoto detektoru dokonce snižovat [48, 50].

Hmotnostní spektrometr (MS) – problematika tohoto typu detekce je značně obsáhlá, a proto je podrobnějšímu popisu věnována samostatná, následující kapitola.

2.8 Hmotnostní spektrometrie

Představuje velice účinnou identifikační techniku, která je široce využívána k řešení analytických problémů, a to jak v organické chemii, tak také v biochemii nebo analýze anorganických materiálů a povrchů tuhých látek. Hmotnostní spektrometrii (MS) lze svým způsobem zařadit také mezi metody separační, protože vedle řízeného postupu vzniku iontů ionizací původní částice, je hlavním procesem jejich separace na základě poměru hmotnosti a neseného náboje (m/z). Spojení hmotnostního spektrometru se separačními metodami (zejména GC a LC) výrazně zvyšuje selektivitu a umožňuje tak provádět identifikaci složek obsažených ve vzorku i ve složité matici [45, 47, 48].

2.8.1 Instrumentace MS

Konstrukční rozmanitost současné instrumentace hmotnostních spektrometrů je opravdu značná. Všechny tyto přístroje však mají společné určité základní části:

Iontový zdroj – veškeré informace poskytované MS se týkají pouze částic nesoucích náboj, ionizace analyzované látky je proto nezbytným předpokladem analýzy. Samotná ionizace daných molekul se uskutečňuje dodáním energie, která může v některých případech převýšit i jejich ionizační energii. Potom většinou dochází ke spotřebě této nadbytečné energie fragmentací vzniklého iontu. Ionizační techniky se obvykle dělí podle množství této dodané energie na tzv. *měkké* a *tvrdé*. U měkkých technik je energetický přebytek dodaný ionizované molekule malý a proto i pravděpodobnost fragmentace je nízká. Naopak u tvrdých technik dodaná energie postačuje k tomu, aby se primárně vzniklý iont rozsáhleji fragmentoval. Dále lze ionizační techniky ještě roztrždit podle skupenství, ve kterém se látka při ionizaci nachází:

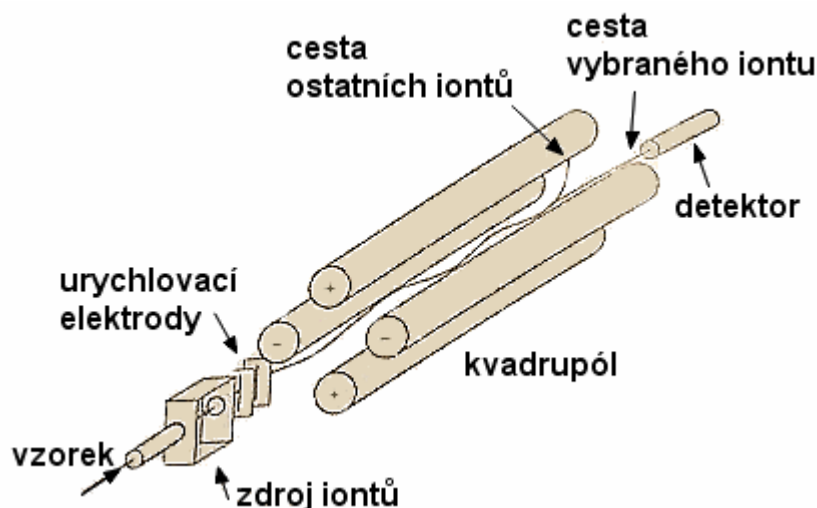
- plynné vzorky – elektronová ionizace (EI), chemická ionizace (CI);
- kapalné vzorky – elektrosprej (ESI), chemická ionizace za atmosférického tlaku (APCI), fotoionizace za atmosférického tlaku (APPI);
- pevné vzorky – desorpce a ionizace laserem za účasti matrice (MALDI);
- všechna skupenství – indukčně vázané plazma (ICP), které je zejména vhodné pro stopovou prvkovou analýzu [47, 51].

Analýzátor (neboli hmotnostní separátor) – dělí vytvořené ionty podle poměru jejich hmotnosti a neseného náboje (m/z). Většina iontů nese pouze jeden elementární náboj, běžně se proto uvádí, že v separátorech jsou ionty děleny podle hmotnosti. Některé analyzátory jsou schopny pracovat ve dvojím módu:

- 1) *full scan* – představuje snímání celých hmotnostních spekter vzorku v čase, používá se zejména pro kvalitativní identifikaci analytů;
- 2) *single (selected) ion monitoring* (SIM) – jedná se o sledování intenzity jednoho nebo několika zvolených iontů v čase. Tento mód je na základě toho více selektivní a proto je vhodný pro sledování změn relativního zastoupení složek s nižšími mezemi detekce a stanovitelnosti [45, 48].

V současnosti rovněž existuje mnoho druhů hmotnostních analyzátorů; dále jsou proto popsány pouze ty, které se běžně využívají v tandemové technice GC-MS.

- **Kvadrupólový analyzátor** – sestává ze čtyř kovových tyčí kruhového nebo hyperbolického průřezu, jež jsou symetricky uspořádány vzhledem k podélné ose, přičemž protilehlé dvojice jsou vždy elektricky spojeny a je na ně vkládána kombinace střídavého a stejnosměrného napětí. Poté, co ionty vletnou do prostoru mezi těmito tyčemi, začnou oscilovat v důsledku působení elektrického pole. Při vhodně zvolených hodnotách a poměru stejnosměrného a střídavého napětí projdou kvadrupólem pouze ty ionty o určitém m/z , které dosáhnou stabilních oscilací. Ostatní se zachytí buď na tyčích, nebo stěnách zařízení. Přístroj se proto chová jako laditelný filtr pro určité zvolené hodnoty poměru m/z [47, 50, 52].



Obr. č. 8: Experimentální uspořádání hmotnostního spektrometru s kvadrupólem [53]

- **Iontová past** – představuje trojrozměrnou obdobu kvadrupólového separátoru, který je tvořen vstupní a výstupní kruhovou elektrodou místo jedné dvojice tyčí a prstencovou středovou elektrodou místo dvojice druhé. Obě kruhové elektrody jsou uzemněny a na prstencovou elektrodu se přivádí vysokofrekvenční napětí s proměnnou amplitudou. Molekuly analyzované látky se proto mohou ionizovat až v tomto analyzátoru, nebo se do něj přivádí už ionizované. Potom se vlivem přiváděného střídavého napětí o malé amplitudě hromadí v prostoru středové prstencové elektrody. Jakmile se začne amplituda tohoto napětí zvyšovat, začnou se postupně vypuzovat ionty s rostoucím m/z , a to přes otvor ve výstupní kruhové elektrodě, kudy jsou vedeny do detektoru [47, 48].

- **Analyzátor doby letu** (Time of Flight – TOF), neboli průletový analyzátor, je v podstatě nejjednodušším hmotnostním separátorem. Je tvořen evakuovanou trubicí o délce asi jednoho metru, v níž se ionty odlišného poměru m/z dělí podle různé doby letu z iontového zdroje do detektoru. To je způsobeno jejich rozdílnými rychlostmi – lehčí ionty se pohybují rychleji a dorazí tak k detektoru dříve než ty těžší, přičemž doba letu těchto částic trubicí o délce 1 m se pohybuje v rozmezí 2 až 30 μs . Zařízení se často konstruuje s tzv. *reflektronem*, aby nemuselo být příliš rozměrné. Reflektron představuje elektrostatické zrcadlo, které znásobuje průletovou dráhu iontů [47, 50].

Detektor – má za úkol zaznamenávat ionty, jež na něj v průběhu separace dopadají. Hmotnostně spektrometrické detektory můžeme dělit do dvou následujících kategorií:

- a) *Detektory pro přímá měření* – registrují elektrický proud, který vzniká přímým dopadem stanovovaných iontů. Mezi takové patří například Faradayova klec, která se používá pro přesná izotopická měření.
- b) *Násobičové detektory* – využívají efektu násobení elektronů, které vznikají po dopadu iontů na první konverzní dynodu. Jedná se o nejčastěji používaný typ detektorů v MS, protože poskytují měřitelné signály už pro jednotlivé ionty. Mezi tento typ detektorů patří různé typy elektronových násobičů nebo fotonásobičů [54].

Vakuový systém – v celém systému, nebo v oblasti analyzátoru až detektoru, je nutné udržovat tlak na velmi nízkých hodnotách, aby se předešlo nechtěným srážkám iontů, které by negativně ovlivnily celý proces analýzy. Mezi zařízení, které jsou schopny vytvořit tlak 10^{-3} až 10^{-4} pascalů, patří například turbomolekulární vývěvy. Pro dosažení ještě nižších hodnot tlaků mohou sloužit zase vývěvy difúzní [48].

2.8.2 Spojení GC-MS

Základní problém tohoto tandemového spojení spočívá v tlakové nekompatibilitě obou zařízení. Na výstupu kolony plynového chromatografu je tlak přibližně atmosférický, kdežto iontové zdroje používané v technice GC-MS (např. elektronová ionizace) pracují za tlaků velice nízkých. Předpokladem úspěšného spojení těchto dvou analytických metod je proto dostatečně výkonný čerpací systém, který je schopný odčerpát nadbytek nosného plynu z prostoru ionizace. V současnosti se v GC takřka výhradně používají kapilární chromatografické kolony. Průtok mobilní fáze těmito kolonami je podstatně nižší, než v případě náplňových kolon. Vakuový systém je v důsledku toho schopný nadbytek nosného plynu bezproblémově odčerpát a kapilární kolony lze potom přímo propojit s iontovým zdrojem MS. V přestupní části se udržuje vysoká teplota, což je důležité pro zabránění kondenzace separovaných látek před vstupem do hmotnostního spektrometru [47, 48].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Přístroje a zařízení

- Plynový chromatograf HP 5890 Series II, *Hewlett Packard, USA*
- Plynový chromatograf HP 5890 Series II Plus, *Hewlett Packard, USA*
- Plynový chromatograf Network GC System 6890 N, *Agilent Technologies, USA*, vybaven hmotnostně spektrometrickým detektorem 5973 Network Mass Selective Detector, *Agilent Technologies, USA*
- Zařízení EVATERM pro odpařování pod dusíkem, *Labicom, ČR*
- Rotační vakuová odparka s vodní lázní Rotavapor R-205, *Büchi, Švýcarsko*

3.2 Standardy a chemikálie

- BTEX standard, 6 components, 1000 µg/ml in methylene chloride, *Absolute Standards, USA*
- Standard deuterovaných PAHs: CLP Semi-Volatile Internal Standard, 6 components, 4000 µg/ml in methylene chloride, *Absolute Standards, USA*
- Směsný standard PAH – Mix 9, 100 ng/µl in cyclohexane, *Dr. Ehrenstorfer, Německo*
- DRO&ORO standard C10–C32, 23 components, 2000 µg/ml in methylene chloride, *Absolute Standards, USA*
- Aceton, čistota p.a. (min. 99,5 %), *Lach-Ner, ČR*
- Dichlormethan, for gas chromatography, *Merck, Německo*
- n-Hexan, for organic trace analysis, *Merck, Německo*
- Isooktan, for gas chromatography, *Merck, Německo*
- Undekan, čistota ≥ 97 % (GC), *Fluka, Sigma-Aldrich, USA*
- Silikagel 60, for column chromatography (0,063–0,200 mm), *Merck, Německo*

3.3 Technické plyny

- Vodík, čistota 5.5 (99,9995 %), *SIAD Czech, ČR*
- Dusík, čistota 5.0 (99,999 %), *Linde Gas, ČR*
- Helium, čistota 6.0 (99,9999 %), *Messer, Rakousko*
- Vzduch technický, *SIAD Czech, ČR*

3.4 Pomůcky

- Analytické nálevky, filtrační papír, kádinky, odměrné válce,
- pipety dělené i nedělené, mikropipety, vialky, septa,
- zábrusové baňky s plochým dnem, Erlenmeyerovy baňky, zátky,
- chromatografické kolony, skelná vata, stříčka, lžička, pinzety, pipetovací balonek.

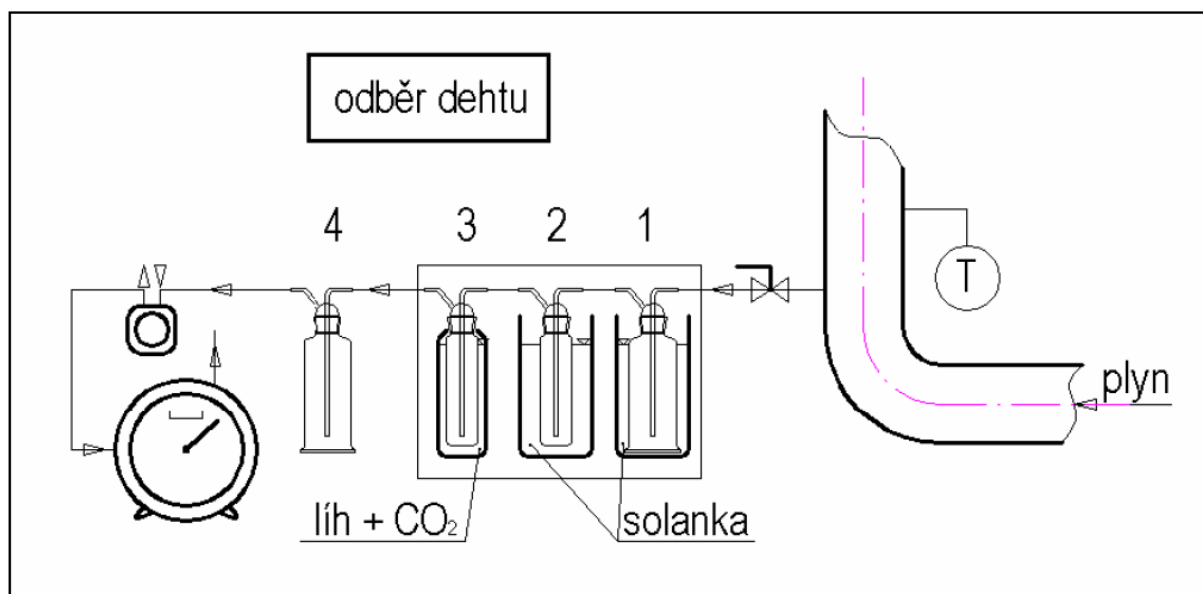
3.5 Software

- GC ChemStation, Rev. A. 10.01 [1635], *Agilent Technologies, USA*
- GC ChemStation, Rev. B. 01.03 [204], *Agilent Technologies, USA*
- MSD ChemStation, Build D.00.00.38, *Agilent Technologies, USA*
- Microsoft Office Word 2003, Microsoft Office Excel 2003

3.6 Odběr a popis vzorků dehtu

3.6.1 Odběr vzorků

Odběry vzorků dehtu byly provedeny pracovníky Energetického ústavu Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně. Schéma zapojení odběrové trati je uvedeno na následujícím obr. č. 9. Plyn ze spalování biomasy je veden odběrovou trubicí přes kulový ventil do sady čtyř promývacích lahví podle Drechslera. První tři jsou naplněny acetonem tak, aby celkový objem činil 100 ml: první obsahuje 70 ml, druhá 20 ml a třetí pouze 10 ml (aceton se totiž nejvíce odpařuje z první lahve a kondenzuje v těch dalších). Současně jsou všechny tři lahve částečně zaplněny skleněnými kuličkami o průměru 4 až 5 mm, které zajišťují těsnější kontakt mezi plynem a kapalinou. Čtvrtá promývací láhev je naplněna pouze vodou a slouží pro záchyt zbytkových nečistot před vstupem do čerpadla, za nímž je zařazen bubnový plynoměr. První dvě promývací lahve jsou navíc ponořeny do koncentrovaného roztoku solanky o teplotě cca $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, třetí je ponořena do lihové lázně ochlazené pomocí suchého ledu na teplotu asi $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tímto je zajištěno vychlazení plynu a vysrážení a zachycení veškerých dehtovitých látek [55].



Obr. č. 9: Schéma odběru vzorků dehtu (T – místo měření teploty plynu) [55]

3.6.2 Popis vzorků

Vzorky dehtů byly odebrány za různých podmínek spalování; jednalo se především o rozdílnou teplotu a odlišný typ spalované biomasy (paliva). Tyto charakteristiky jsou, spolu s konkrétním objemem vzorků a množstvím promývaného plynu, uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1: Seznam vzorků dehtu podle číselného označení

vzorek dehtu č.	datum odběru	čas odběru	objem vzorku [cm ³]	objem plynu [dm ³]	palivo	teplota [°C]
1	31.3.2011	11.24 - 11.45	190	152	dřevní štěpka	770
2	31.3.2011	14.03 - 14.25	207	120	dřevní štěpka	830
3	12.4.2011	11.10 - 11.28	204	140	dřevotřísková drť	750
4	12.4.2011	11.40 - 12.05	211	100	dřevotřísková drť	750
5	14.4.2011	12.04 - 12.42	215	100	dřevotřísková drť	780
6	14.4.2011	12.44 - 13.05	201	100	dřevotřísková drť	780
7	14.4.2011	13.43 - 14.18	267	100	dřevotřísková drť	790
8	14.4.2011	14.25 - 14.53	208	100	dřevotřísková drť	790
9	4.5.2011	13.37 - 14.01	237	100	šťovík	815
10	4.5.2011	14.42 - 15.12	200	100	šťovík	820
11	5.5.2011	10.50 - 11.10	189	100	šťovík	740
12	5.5.2011	11.15 - 11.55	215	100	šťovík	740
13	5.5.2011	13.11 - 13.50	207	100	šťovík	780
14	5.5.2011	13.57 - 14.20	221	100	šťovík	780
15	10.5.2011	12.37 - 12.57	220	98	obilná sláma	780
16	18.5.2011	10.36 - 11.03	154	100	dřevní štěpka	740
17	18.5.2011	13.50 - 14.50	228	55	dřevní štěpka	760
18	18.5.2011	15.15 - 15.40	215	75	dřevní štěpka	800
19	17.5.2011	11.56 - 12.35	222	99	dřevní štěpka	830
20	17.5.2011	13.02 - 13.17	184	100	dřevní štěpka	840
21	18.5.2011	11.15 - 11.44	186	100	dřevní štěpka	740

3.7 Stanovení BTEX ve vzorcích dehtu

3.7.1 Úprava vzorků pro stanovení BTEX

Před provedením vlastní analýzy bylo zapotřebí vzorky dehtu přefiltrovat a zbavit je tak pevných částic. Filtrace byla provedena pomocí analytických nálevek pro rychlou filtraci a skládaných filtrů z filtračního papíru o hustotě 80 g/m². Vzorky byly jímány do Erlenmeyerových baněk. Z každého zfiltrovaného vzorku byly poté připraveny tři další vzorky o pětinasobně nižší koncentraci (označení A, B, C). Způsob ředění byl následující: z každého vzorku bylo odebráno 200 µl do tří tmavých 1,8ml vialek a následně doplněno čistým acetonem na 1 ml.

3.7.2 Příprava kalibračních roztoků

Kalibrační roztoky pro stanovení BTEX byly připraveny postupným ředěním standardu o koncentraci 1000 µg/ml. Celkem byly připraveny čtyři roztoky o koncentracích 500, 100, 10 a 1 µg/ml, které byly kvantitativně převedeny do tmavých 1,8ml vialek. Při přípravě celé

kalibrační řady byl pro ředění použit čistý aceton. Proměřením těchto kalibračních roztoků byly následně sestrojeny kalibrační křivky pro kvantitativní vyhodnocení jednotlivých analytů.

3.7.3 Analýza upravených vzorků

Analýza vzorků i kalibračních roztoků byla provedena s využitím plynového chromatografu HP 5890 Series II s plamenovým ionizačním detektorem. Chromatograf byl vybaven kolonou Supelco 28474-U, SLB-5ms (60 m × 0,25 mm, tloušťka filmu 0,5 μm). Nosným plynem byl vodík. Parametry analýzy byly následující:

- *Množství nadávkovaného vzorku:* 1 μl
- *Metoda nástřiku:* s děličem toku (split injection)
- *Teplota nástřiku:* 250 °C
- *Průtok nosného plynu:* 1,6 ml/min
- *Teplotní program:* počáteční teplota 40 °C konstantní po dobu 1 minuty, teplotní rampa 5 °C/min do 150 °C, udržované 5 minut, poté teplotní rampa 30 °C/min do 300 °C, udržované 5 minut
- *Teplota detektoru:* 300 °C

3.8 Stanovení PAHs ve vzorcích dehtu

3.8.1 Úprava vzorků pro stanovení PAHs

První fáze úpravy vzorků pro stanovení PAHs byla stejná jako v případě BTEX, tj. filtrace vzorků do Erlenmeyerových baněk, s použitím analytických nálevek pro rychlou filtraci a skládaných filtrů z filtračního papíru o hustotě 80 g/m². Následovalo přečištění roztoků vzorků pomocí sloupcové chromatografie a jejich následné zakoncentrování. Tento postup je při stanovení PAHs často využíván [28, 30, 33, 44]. Pro odhad výtěžnosti a eliminaci změn ovlivněných pracovními podmínkami, byl ke vzorkům s obsahem PAHs přidáván vnitřní standard [28, 30, 34, 44].

Jako adsorbent pro LSC byl použit silikagel, který byl před použitím aktivován v sušárně při teplotě 130 °C po dobu asi 4 hodin. Na spodek skleněné chromatografické kolony (nad kohout) byl pomocí pinzet a kovové tyčinky vpraven malý smotek sklené vaty. Poté byl do kolony za neustálého poklepávání nasypán sloupec (cca 10 cm) aktivovaného silikagelu. Z připraveného vzorku dehtu byl odpipetován 1 ml a převeden do 10ml vialky. K tomuto množství bylo následně přidáno asi půl lžičky silikagelu a 3,5 μl vnitřního standardu deuterovaných PAHs. Následovalo vysušení obsahu vialky pod proudem dusíku. Po odpaření rozpouštědla zůstal vzorek nasorbovaný na silikagelu a v této formě byl vpraven na vršek sloupce silikagelu v koloně. Další postup spočíval v promytí 10 ml n-hexanu, čímž došlo k odstranění především nasycených uhlovodíků. Tato frakce nebyla dále zpracována. PAHs byly eluovány pomocí 50 ml směsi n-hexan:dichlormethan, smíchaných v poměru 1:1. Silně polární látky zůstaly sorbovány na silikagelu a eluát s frakcí PAHs byl jímán do zábrusové baňky s plochým dnem. Do této baňky bylo následně přidáno 100 μl undekanu jako tzv. „keeperu“. Přítomná rozpouštědla byla nejprve částečně odpařena pomocí rotační vakuové odparky a následně, až do vzniku suchého odparku, pomocí proudu dusíku. Ke zbylému roztoku v baňce byly přidány 3 ml isooktanu a roztok byl důkladně promíchán.

Nakonec bylo odpipetováno asi 1,5 ml do tmavé 1,8ml vialky. Celý tento postup byl prováděn pro každý vzorek celkem třikrát (označení A, B, C).

3.8.2 Příprava kalibračních roztoků

Pro stanovení PAHs byly připraveny 2 sady kalibračních roztoků (do 1,8ml vialek):

- 1) Ze směsného standardu PAH – Mix 9, který obsahoval všech 16 US EPA PAHs o koncentraci 100 ng/μl (= 100 μg/ml), bylo připraveno celkem šest roztoků o koncentracích 20; 10; 1; 0,5; 0,1 a 0,01 μg/ml, a to postupným ředěním isooktanem.
- 2) Ze standardu deuterovaných PAHs (jejichž konkrétní názvy jsou uvedeny v tab. č. 2) o koncentraci 4000 μg/ml bylo postupným ředěním isooktanem připraveno také šest roztoků, ale o koncentracích 50; 20; 10; 1; 0,5 a 0,1 μg/ml.

Tabulka č. 2: Seznam deuterovaných PAHs obsažených ve standardu *CLP Semi-Volatile Internal Standard* a jejich hodnot m/z, které byly použity pro identifikaci i kvantifikaci.

sloučenina	m/z
naftalen – D8	136
acenaften – D10	162
anthracen – D10	188
chrysen – D12	240
perylene – D12	264

Tabulka č. 3: Seznam 16 sledovaných PAHs podle US EPA, jejich hodnot m/z a odpovídajících vnitřních standardů.

sloučenina	m/z	vnitřní standard
naftalen	128	naftalen – D8
acenaftylen	152	acenaften – D10
acenaften	153	acenaften – D10
fluoren	166	acenaften – D10
fenanthren	178	anthracen – D10
anthracen	178	anthracen – D10
fluoranthren	202	chrysen – D12
pyren	202	chrysen – D12
benz[a]anthracen	228	chrysen – D12
chrysen	228	chrysen – D12
benzo[b]fluoranthren	252	perylene – D12
benzo[k]fluoranthren	252	perylene – D12
benzo[a]pyren	252	perylene – D12
indeno[1,2,3-c,d]pyren	276	perylene – D12
dibenz[a,h]anthracen	278	perylene – D12
benzo[g,h,i]perylene	276	perylene – D12

3.8.3 Analýza upravených vzorků

Přečištěné vzorky i obě sady kalibračních roztoků v 1,8ml vialkách byly analyzovány na plynovém chromatografu Network GC System 6890 N, s hmotnostně spektrometrickým detektorem 5973 Network Mass Selective Detector. Tyto dva přístroje se nacházejí na Ústavu veterinární ekologie a ochrany životního prostředí Veterinární a farmaceutické univerzity v Brně, kde byla analýza také provedena. Chromatograf byl vybaven kolonou J&W Scientific 121-5522, DB-5ms (20 m × 0,18 mm, tloušťka filmu 0,18 μm). Nosným plynem bylo helium. Parametry analýzy byly následující:

- *Množství nadávkovaného vzorku:* 1 μl
- *Metoda nástřiku:* bez děliče toku (splitless injection)
- *Teplota nástřiku:* 280 °C
- *Průtok nosného plynu:* 0,8 ml/min
 - *Teplotní program:* počáteční teplota 70 °C konstantní po dobu 2 minut, teplotní rampa 8 °C/min do 120 °C udržované 0,1 minuty (6 sekund), poté teplotní rampa 5 °C/min do 300 °C udržované 5 minut
- *Teplota transfer line:* 280 °C

Hmotnostní spektrometr

- *Typ ionizace:* elektronová (EI), 70 eV
- *Teplota iontového zdroje:* 230 °C
- *Typ a teplota analyzátoru:* kvadrupól, 150 °C
- *Napětí na detektoru:* 1635 V
- *Typ skenování:* single ion monitoring (SIM)

3.9 Stanovení n-alkanů ve vzorcích dehtu

3.9.1 Úprava vzorků pro stanovení n-alkanů

Úprava vzorků byla zcela totožná jak v případě BTEX (viz kap. 3.4.1). Pro vlastní analýzu tedy byly použity stejné vzorky, které byly připraveny pro stanovení BTEX.

3.9.2 Příprava kalibračních roztoků

Kalibrační roztoky pro stanovení n-alkanů byly připraveny postupným ředěním standardu DRO&ORO o koncentraci 2000 μg/ml. Celkem bylo připraveno šest roztoků o koncentracích 100, 50, 20, 10, 1 a 0,5 μg/ml do tmavých 1,8ml vialek. Jako rozpouštědlo byl použit opět čistý aceton. K sestrojení kalibračních křivek nakonec posloužily pouze roztoky o koncentracích 100 až 1 μg/ml.

3.9.3 Analýza upravených vzorků

Vzorky i kalibrační roztoky v 1,8ml vialkách byly následně analyzovány na plynovém chromatografu HP 5890 Series II Plus s plamenovým ionizačním detektorem. Chromatograf byl vybaven kolonou J&W Scientific 121-5532, DB-5ms (30 m × 0,25 mm, tloušťka filmu 0,25 μm). Nosným plynem byl vodík. Parametry analýzy byly následující:

- *Množství nadávkovaného vzorku:* 1 μl

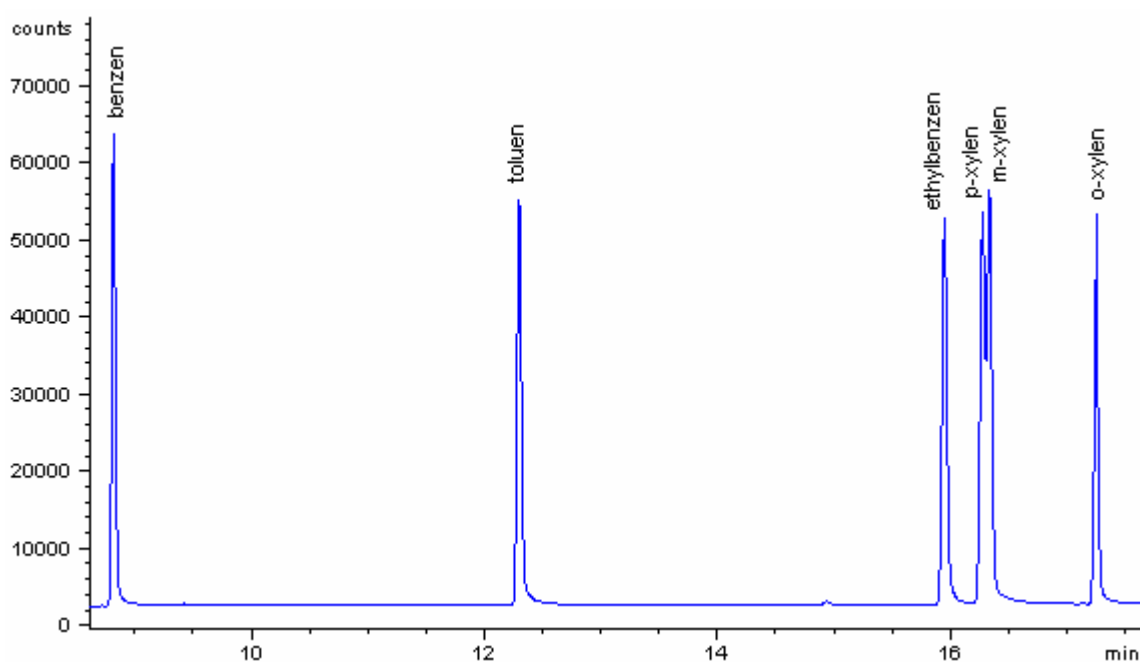
- *Metoda nástřiku:* s děličem toku (split injection)
- *Teplota nástřiku:* 280 °C
- *Průtok nosného plynu:* 1,3 ml/min
- *Teplotní program:* počáteční teplota 70 °C, poté růst o 10 °C/min do teploty 300 °C, která byla udržována konstantní ještě 3 minuty
- *Teplota detektoru:* 310 °C

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Optimalizace použitých metod

4.1.1 Stanovení BTEX

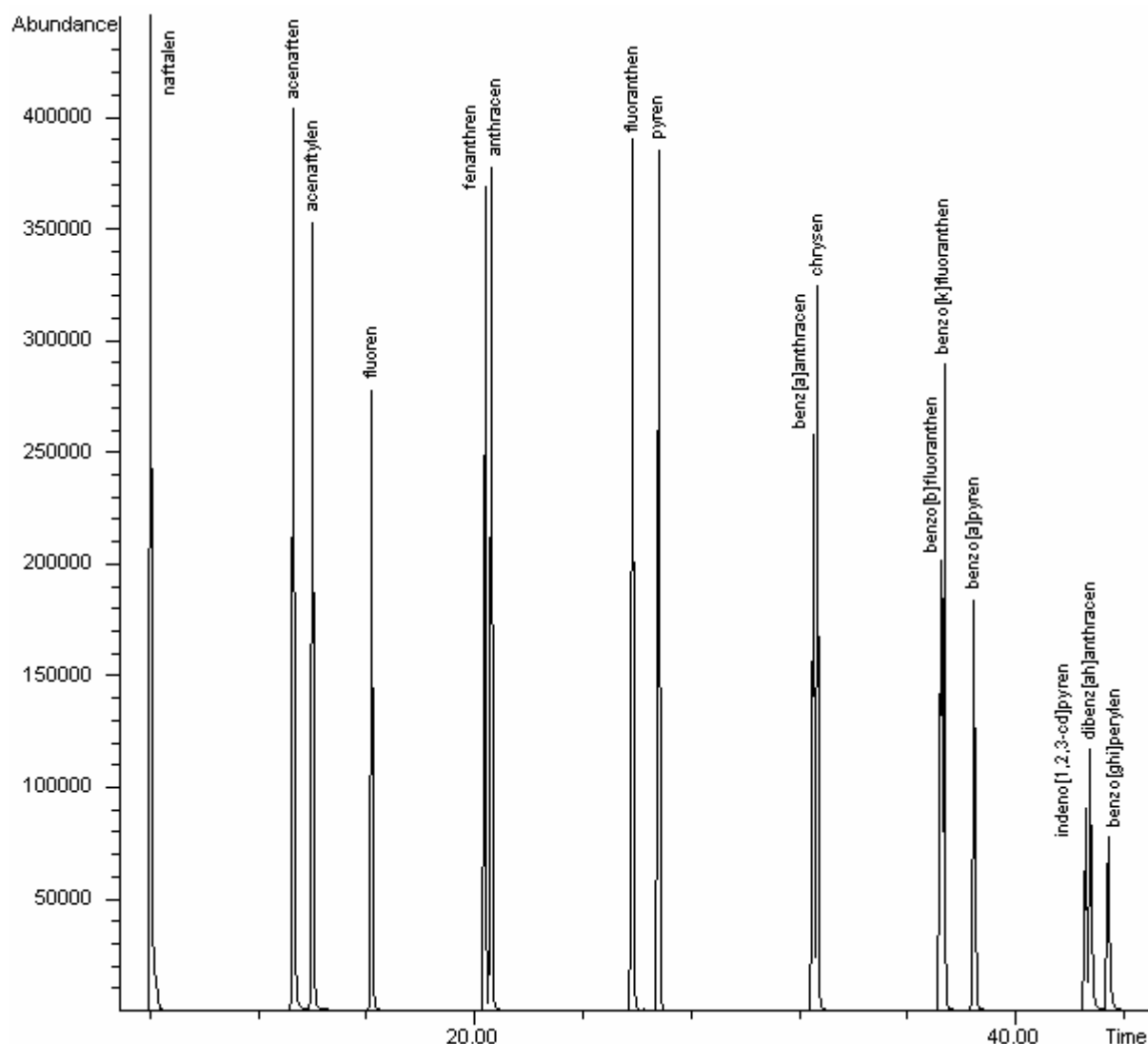
Metoda založená na využití GC-FID pro stanovení BTEX, uvedená v kapitole 3.7.3, byla již publikována v diplomové práci [56] zabývající se stanovením organických sloučenin v dehtu; tato metoda byla již optimalizována a úspěšně aplikována na reálných vzorcích. V této práci byla metoda pouze ověřena změřením roztoku standardu BTEX o koncentraci 500 µg/ml. Ze získaného chromatogramu (obr. č. 10) je patrné, že píky jednotlivých sloučenin BTEX jsou vysoké a úzké, z čehož vyplývá, že tato metoda je pro jejich stanovení vhodná.



Obr. č. 10: Chromatogram standardu BTEX o koncentraci 500 µg/ml

4.1.2 Stanovení PAHs

Metoda založená na využití GC-MS, která byla použita pro stanovení PAHs a je uvedena v kapitole 3.8.3, byla publikována v odborném článku [57] (zabývajícím se stanovením 16 US EPA PAHs v biotických matricích); v rámci provedené studie již byla optimalizována a úspěšně aplikována. V rámci této práce byla pouze ověřena, a to změřením roztoku standardu PAH – Mix 9 o koncentraci 20 µg/ml. Ze získaného chromatogramu (obr. č. 11) je patrné, že píky jednotlivých sloučenin 16 US EPA PAHs jsou vysoké a úzké, z čehož opět vyplývá, že tato metoda je pro jejich stanovení vhodná.



Obr. č. 11: Chromatogram standardu PAH – Mix 9 o koncentraci 20 µg/ml

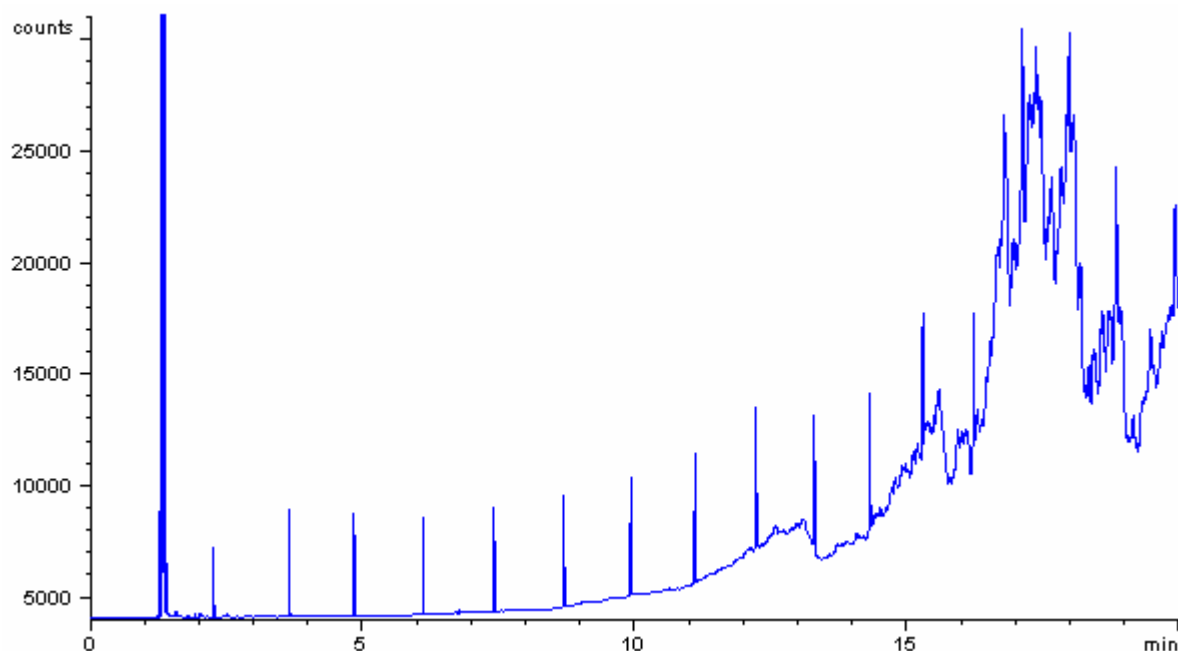
4.1.3 Stanovení n-alkanů

Výchozí metodou pro stanovení n-alkanů byla metoda využívající GC-FID, která byla publikována v diplomové práci [56] zabývající se stanovením organických sloučenin v dehtu. Parametry této metody jsou uvedeny níže jako „původní metoda“, protože při jejím ověřování (změření standardu DRO&ORO o koncentraci 100 µg/ml) byl získán nevyhovující chromatogram (obr. č. 12). Tato nesrovnalost mohla být způsobena jak jiným typem použité kolony, tak také znečištěním kolony nově použité (DB-5ms – viz kap. 3.9.3), po předchozích měřeních. Proto byla vytvořena nová metoda (viz kap. 3.9.3), v rámci které byla kolona DB-5ms několikrát pročištěna nástřikem čistého rozpouštědla (aceton). Poté došlo k opětovnému proměření standardu DRO&ORO o koncentraci 100 µg/ml. Po provedení pročištění a následné analýze bylo již dosaženo daleko lepších výsledků, což vyplývá z ukázky chromatogramu na obr. č. 13.

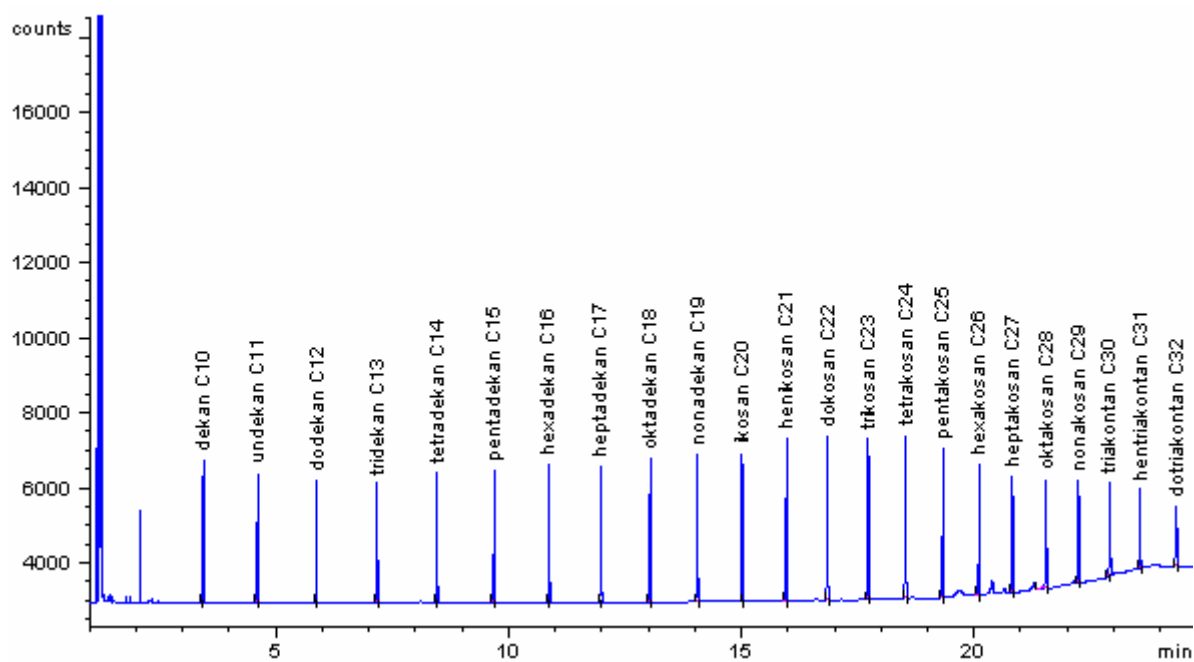
Původní metoda

- Typ kolony: Rxi®-5Sil MS (28 m × 0,25 mm, tloušťka filmu 0,25 µm)
- Množství nadávkovaného vzorku: 1 µl

- *Teplota nástřiku: 250 °C*
- *Průtok nosného plynu: 1,3 ml/min (vodík)*
- *Teplotní program: počáteční teplota 80 °C, poté růst o 15 °C/min do teploty 310 °C, která byla udržována konstantní ještě 8 minut*
- *Teplota detektoru: 310 °C*



Obr. č. 12: Chromatogram standardu DRO&ORO o koncentraci 100 µg/ml, změřen „původní metodou“

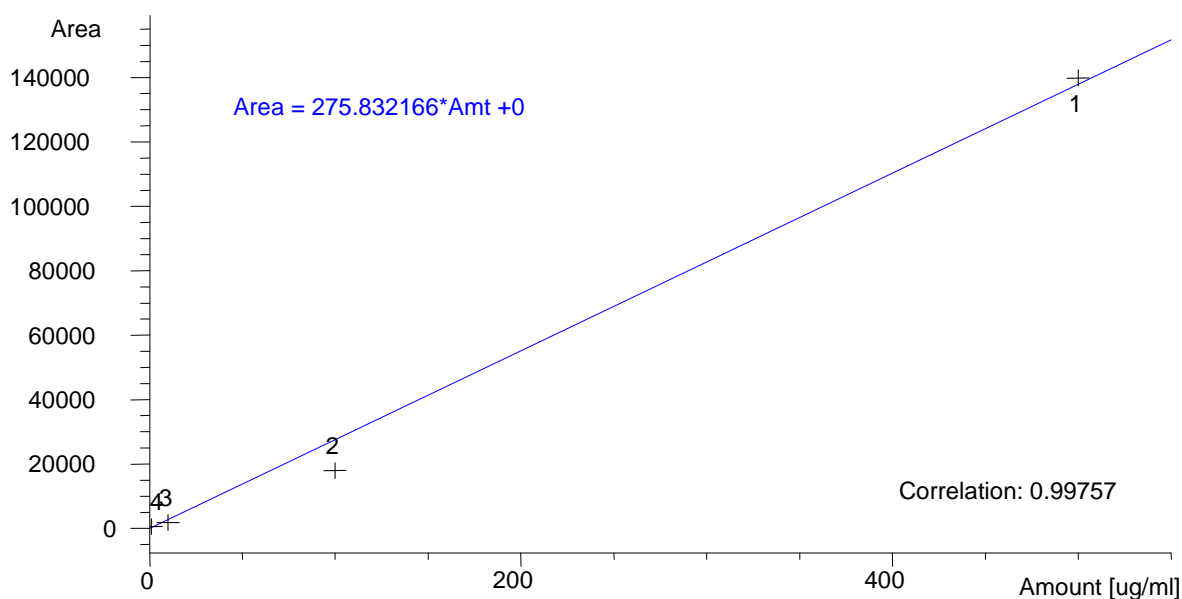


Obr. č. 13: Chromatogram standardu DRO&ORO o koncentraci 100 µg/ml, změřen po vyčištění kolony; *nová metoda*

4.2 Kalibrace

4.2.1 BTEX

Všechny kalibrační roztoky připravené ze standardu BTEX (viz kap. 3.7.2) byly proměřeny optimalizovanou metodou založenou na využití GC-FID. Naměřená data byla vynesena do grafu $\text{plocha píku} = f(c)$ a získanými body byla proložena lineární křivka, to vše pomocí programu GC ChemStation, Rev. A. 10.01. Pro názornost je uveden graf kalibrační závislosti pro benzen (graf. č. 1). Kalibrační charakteristiky ostatních sloučenin jsou uvedeny v tabulce č. 4.



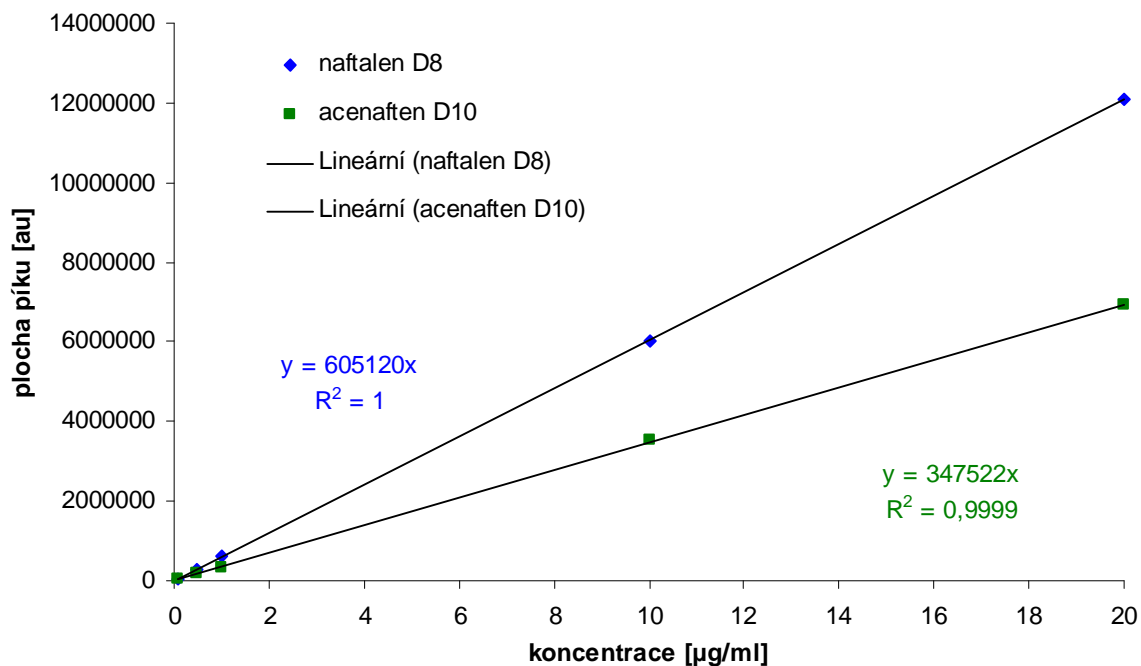
Graf. č. 1: Kalibrační křivka benzenu včetně rovnice regrese a korelačního koeficientu R

Tab. č. 4: Kalibrační charakteristiky ostatních sloučenin ze skupiny BTEX

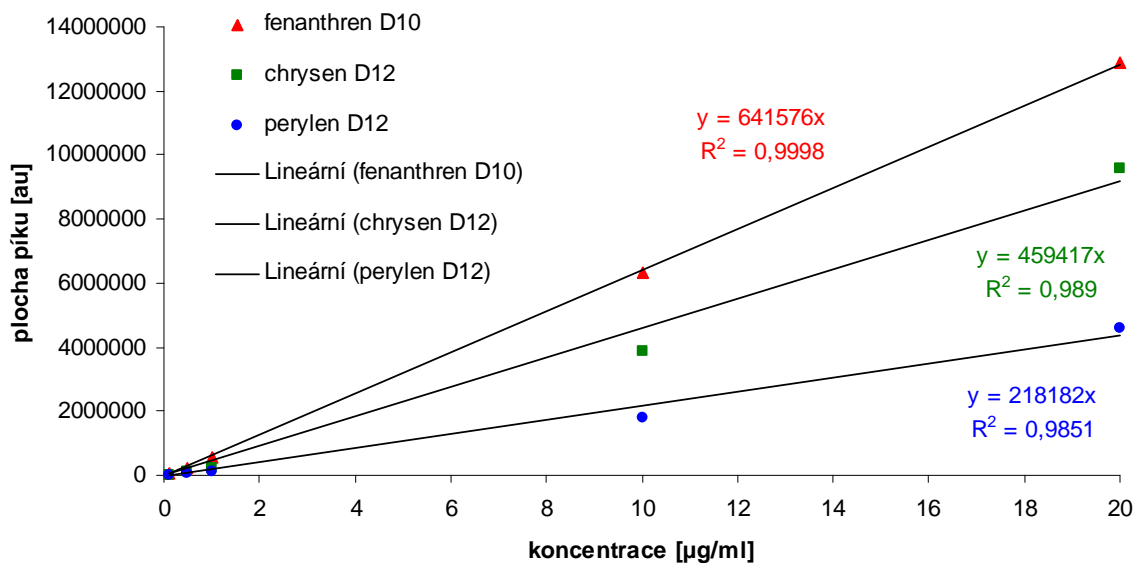
sloučenina	směrnice rovnice regrese	korelační koeficient R
toluen	300,7	0,9963
ethylbenzen	321,1	0,9971
p-xylen	304,8	0,9967
m-xylen	351,0	0,9976
o-xylen	325,8	0,9974

4.2.2 PAHs

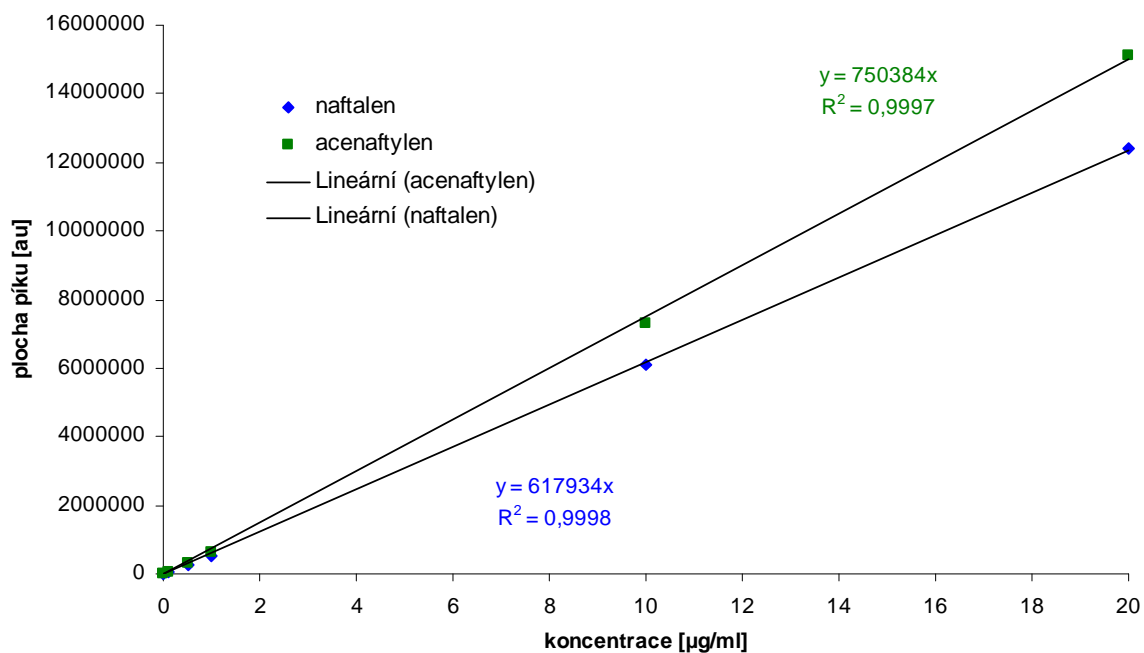
Obě sady připravených kalibračních roztoků (viz kap. 3.8.2) byly proměřeny optimalizovanou metodou využívající GC-MS. Naměřená data byla opět vynesena do grafu $\text{plocha píku} = f(c)$ a získanými body byla proložena lineární křivka pomocí programu Microsoft Office Excel 2003. Kalibrační závislosti deuterovaných PAHs jsou znázorněny v grafu č. 2 a grafu č. 3. Bylo zjišťováno 16 PAHs podle US EPA; pro názornost je prezentována pouze kalibrace naftalenu a acenaftylenu (graf č. 4), kalibrační charakteristiky ostatních sloučenin jsou uvedeny v tabulce č. 5.



Graf. č. 2: Kalibrační křivky deuterovaného naftalenu a acenaftenu včetně rovnic regrese a koeficientů determinace R^2



Graf. č. 3: Kalibrační křivky deuterovaného fenanthrenu, chrysenu a perylenu včetně rovnic regrese a koeficientů determinace R^2



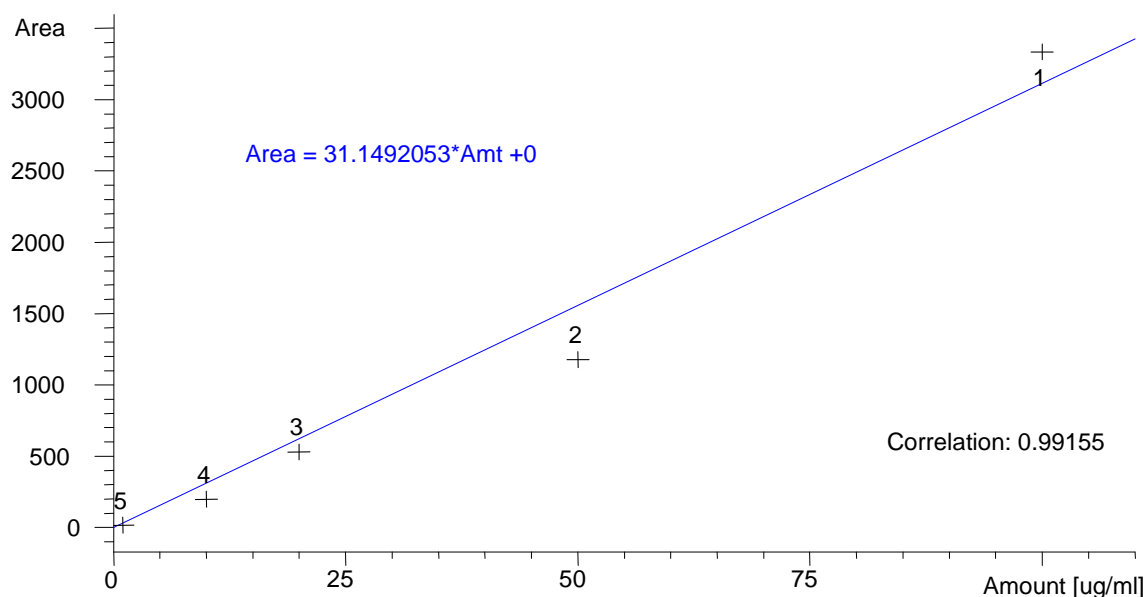
Graf. č. 4: Kalibrační křivky naftalenu a acenaftylenu (ze standardu PAH – Mix 9) včetně rovnic regrese a koeficientů determinace R^2

Tab. č. 5: Kalibrační charakteristiky ostatních sloučenin ze skupiny 16 US EPA PAHs

sloučenina	směrnice rovnice regrese	koeficient determinace R^2
acenaften	612394	0,9998
fluoren	460800	0,9995
fenanthren	659060	0,9996
anthracen	644261	0,9995
fluoranthren	769285	0,9997
pyren	779943	0,9998
benz[a]anthracen	619978	0,9960
chrysen	616642	0,9983
benzo[b]fluoranthren	525012	0,9912
benzo[k]fluoranthren	548712	0,9971
benzo[a]pyren	440192	0,9936
indeno[1,2,3-c,d]pyren	237263	0,9847
dibenz[a,h]anthracen	304342	0,9894
benzo[g,h,i]perylene	244100	0,9913

4.2.3 n-Alkany

Všechny kalibrační roztoky připravené ze standardu DRO&ORO (viz kap. 3.9.2) byly proměřeny optimalizovanou metodou založenou na využití GC-FID. K sestrojení kalibračních křivek pro každý konkrétní analyt bylo nakonec využito pouze 5, případně, a to u nonakosanu (C29) až dotriakontanu (C32), pouze 4 koncentračních úrovní. Důvodem byl nárůst základní linie signálu ke konci analýzy, který znemožnil přesnou identifikaci daných látek. Také v tomto případě byla naměřená data vynesena do grafu $\text{plocha píku} = f(c)$ a získanými body byla proložena lineární křivka. K sestrojení byl tentokrát využit program GC ChemStation, Rev. B. 01.03. Na ukázkou je uveden graf kalibrační závislosti pro dekan (graf. č. 5), kalibrační charakteristiky ostatních sloučenin jsou uvedeny v tabulce č. 6.



Graf. č. 5: Kalibrační křivka dekanu včetně rovnice regrese a korelačního koeficientu R

Tab. č. 6: Kalibrační charakteristiky ostatních stanovovaných sloučenin ze skupiny n-alkanů

sloučenina	směrnice rovnice regrese	korelační koeficient R
undekan C11	32,04	0,9907
dodekan C12	33,27	0,9902
tridekan C13	34,71	0,9899
tetradekan C14	36,15	0,9890
pentadekan C15	38,45	0,9890
hexadekan C16	40,49	0,9891
heptadekan C17	42,66	0,9893
oktadekan C18	44,75	0,9896
nonadekan C19	47,29	0,9896
ikosan C20	48,94	0,9896
henikosan C21	52,24	0,9901
dokosan C22	53,36	0,9906
trikosan C23	54,88	0,9909
tetrakosan C24	55,36	0,9927
pentakosan C25	54,15	0,9956
hexakosan C26	50,75	0,9985
heptakosan C27	46,33	0,9988
oktakosan C28	44,63	0,9971
nonakosan C29	40,45	0,9941
triakontan C30	37,91	0,9930
hentriakontan C31	36,94	0,9910
dotriakontan C32	34,70	0,9912

4.3 Mez detekce a mez stanovitelnosti

Mez detekce (limit of detection – LOD) a mez stanovitelnosti (limit of quantification – LOQ) patří mezi základní charakteristiky analytické metody. Oba tyto parametry byly vypočteny pro všechny stanovované sloučeniny (BTEX, PAHs, n-alkany). Vlastní výpočet těchto charakteristik je možné provést více způsoby. V této práci byl zvolen postup běžně používaný u chromatografických metod, kdy je mez detekce vyjádřena jako trojnásobek šumu základní linie signálu a mez stanovitelnosti jako desetinásobek tohoto šumu.

$$\frac{c_s \dots\dots\dots h_p}{c_x \dots\dots\dots h_s}$$

$$c_x \cdot 3 = c_{LOD}$$

$$c_x \cdot 10 = c_{LOQ}$$

c_s – koncentrace nejnižšího kalibračního bodu dané sloučeniny [$\mu\text{g/ml}$]

c_{LOD} – koncentrace odpovídající mezi detekce [$\mu\text{g/ml}$]

c_{LOQ} – koncentrace odpovídající mezi stanovitelnosti [$\mu\text{g/ml}$]

h_p – výška píku nejnižšího kalibračního bodu dané sloučeniny (uvedena v pracovních jednotkách *au*)

h_s – výška šumu v okolí píku nejnižšího kalibračního bodu dané sloučeniny (také uvedena v pracovních jednotkách *au*)

Příklad výpočtu pro benzen:

1 $\mu\text{g/ml}$ 167,3 au

x $\mu\text{g/ml}$ 12 au

$x = 0,0717 \mu\text{g/ml}$

$c_{\text{LOD}} = 0,0717 \cdot 3 = 0,215 \mu\text{g/ml}$

$c_{\text{LOQ}} = 0,0717 \cdot 10 = 0,717 \mu\text{g/ml}$

Tab. č. 7: Hodnoty koncentrací odpovídajících LOD a LOQ pro BTEX

sloučenina	$c_{\text{LOD}} [\mu\text{g/ml}]$	$c_{\text{LOQ}} [\mu\text{g/ml}]$
benzen	0,215	0,717
toluen	0,488	1,625
ethylbenzen	0,919	3,063
p-xylen	0,584	1,948
m-xylen	1,022	3,407
o-xylen	0,568	1,892

Tab. č. 8: Hodnoty koncentrací odpovídajících LOD a LOQ pro stanovované PAHs

sloučenina	$c_{\text{LOD}} [\mu\text{g/ml}]$	$c_{\text{LOQ}} [\mu\text{g/ml}]$
naftalen	0,833	2,778
acenaftylen	0,952	3,175
acenaften	1,091	3,636
fluoren	1,304	4,348
fenanthren	0,732	2,439
anthracen	0,909	3,030
fluoranthren	0,682	2,273
pyren	0,122	4,082
benz[a]anthracen	1,034	3,448
chrysen	0,698	2,326
benzo[b]fluoranthren	1,429	4,762
benzo[k]fluoranthren	1,250	4,167
benzo[a]pyren	2,727	9,091
indeno[1,2,3-c,d]pyren	3,158	10,53
dibenz[a,h]anthracen	2,609	8,696
benzo[g,h,i]perylene	3,093	10,31

Tab. č. 9: Hodnoty koncentrací odpovídajících LOD a LOQ pro stanovované n-alkany

sloučenina	c _{LOD} [µg/ml]	c _{LOQ} [µg/ml]
dekan C10	1,181	3,935
undekan C11	0,996	3,319
dodekan C12	1,186	3,953
tridekan C13	0,877	2,922
tetradekan C14	1,341	4,469
pentadekan C15	1,045	3,483
hexadekan C16	0,957	3,191
heptadekan C17	1,019	3,398
oktadekan C18	1,189	3,964
nonadekan C19	1,005	3,349
ikosan C20	1,121	3,738
henikosan C21	1,385	4,615
dokosan C22	1,008	3,361
trikosan C23	1,379	4,598
tetrakosan C24	0,714	2,381
pentakosan C25	1,257	4,189
hexakosan C26	1,095	3,649
heptakosan C27	0,756	2,521
oktakosan C28	0,923	3,077
nonakosan C29	1,136	3,786
triakontan C30	1,306	4,365
hentriakontan C31	1,116	3,721
dotriakontan C32	1,139	3,797

4.4 Výsledky analýzy vzorků dehtu

4.4.1 BTEX

Jak bylo uvedeno v kap. 3.7.1, od každého vzorku s číselným označením byly připraveny tři další vzorky (označeny jako A, B, C), které byly následně analyzovány metodou využívající GC-FID. Po vyhodnocení naměřených dat pomocí programu GC ChemStation Rev. A 10.01 byly získány koncentrace jednotlivých sloučenin BTEX v $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Hodnoty koncentrací byly zprůměrovány pro každý očíslovaný vzorek a jsou prezentovány v tabulce č. 10. Nakonec bylo ještě zapotřebí přepočítat získané koncentrace na množství promývaného plynu (což se běžně při analýze dehtu provádí – viz kap. 2.2.4); výsledné hodnoty včetně sum jsou uvedeny v tabulce č. 11. Sumy přepočítaných koncentrací BTEX jsou navíc znázorněny v grafu č. 6.

m_p 0,2 cm³

m_x V_v

m_x V_p

m_v 1 m³

m_p – výsledná průměrná hmotnostní koncentrace dané sloučeniny ve vzorku [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$], která ve skutečnosti odpovídá pouze $0,2\text{ cm}^3$ původního vzorku, který byl vždy 5x zředěn

m_x – hledané množství dané sloučeniny v původním objemu vzorku V_v

V_p – objem promývaného plynu pro daný vzorek [m^3]

m_v – výsledné množství (hmotnostní koncentrace) dané sloučeniny v 1 m^3 promývaného plynu [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]

Příklad výpočtu pro benzen ve vzorku č. 1:

470,3 μg $0,2\text{ cm}^3$

m_x 190 cm^3

$m_x = 446\,785\text{ }\mu\text{g} \approx 446,8\text{ mg}$

446,8 mg $0,152\text{ m}^3$

m_v 1 m^3

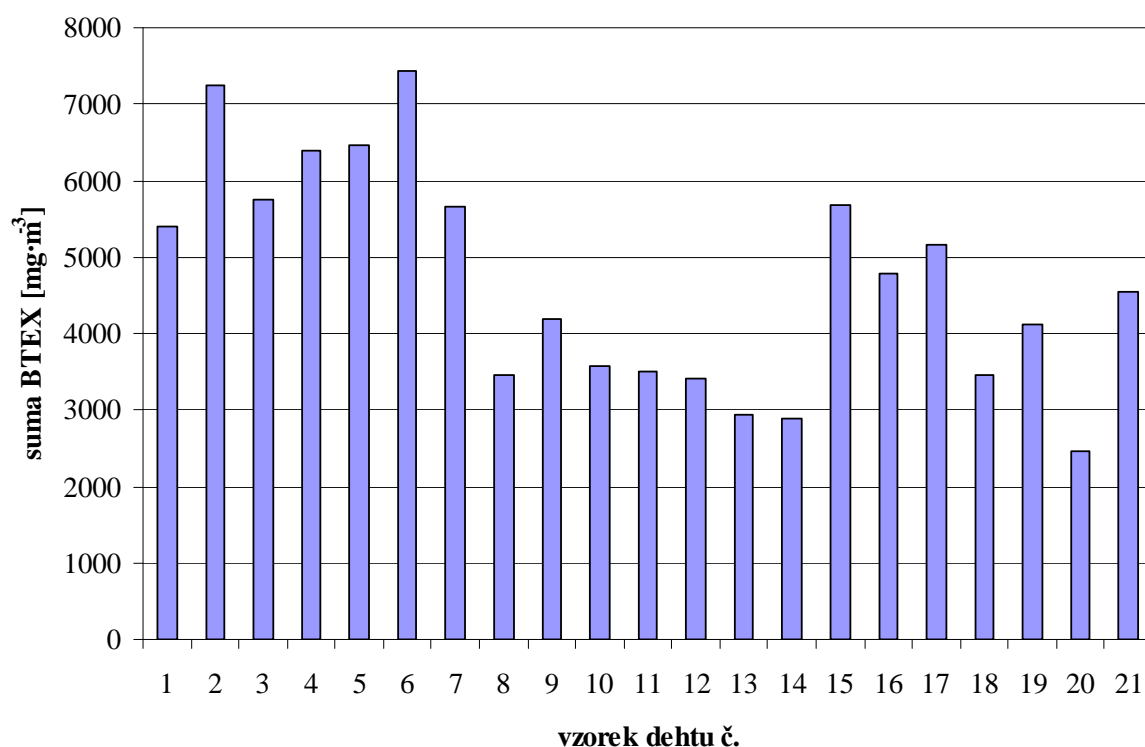
$m_v = 2\,939,2\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

Tab. č. 10: Průměrné koncentrace jednotlivých sloučenin BTEX ve vzorcích dehtu

vzorek dehtu č.	benzen [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	toluen [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	ethylbenzen [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	p-xylen [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	m-xylen [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	o-xylen [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
1	470,3	221,5	16,30	33,80	17,90	102,90
2	533,4	175,5	9,600	21,55	12,90	86,10
3	431,2	190,3	21,23	32,00	18,03	96,13
4	339,5	144,8	15,13	25,40	14,77	67,27
5	345,5	133,9	12,37	21,01	12,10	75,63
6	406,2	159,1	31,70	24,80	14,57	103,9
7	280,0	82,03	12,17	6,300	< LOQ	43,33
8	239,4	57,93	< LOQ	5,267	< LOQ	30,03
9	245,9	75,47	< LOQ	6,700	< LOQ	25,63
10	246,6	78,13	< LOQ	6,800	< LOQ	24,77
11	220,2	96,87	5,533	9,800	4,900	33,63
12	189,1	83,03	4,833	8,133	3,933	27,57
13	199,5	62,10	< LOQ	5,500	< LOQ	17,10
14	188,1	53,07	< LOD	4,800	< LOQ	14,47
15	346,7	100,4	5,400	8,400	4,333	41,33
16	385,6	145,0	11,40	15,13	6,300	56,70
17	198,7	37,73	< LOD	3,100	< LOQ	9,900
18	186,9	39,70	< LOD	3,733	< LOQ	11,20
19	313,5	38,63	< LOD	3,167	< LOQ	11,13
20	251,1	12,87	< LOD	< LOQ	< LOD	3,667
21	303,0	114,3	9,167	12,533	5,033	44,80

Tab. č. 11: Přepočítané koncentrace jednotlivých sloučenin BTEX ve vzorcích dehtu

vzorek dehtu č.	benzen [mg·m ⁻³]	toluen [mg·m ⁻³]	ethylbenzen [mg·m ⁻³]	p-xylen [mg·m ⁻³]	m-xylen [mg·m ⁻³]	o-xylen [mg·m ⁻³]	suma [mg·m ⁻³]
1	2939	1384	101,9	211,3	111,9	643,1	5392
2	4600	1513	82,80	185,9	111,3	742,6	7236
3	3141	1386	154,7	233,1	131,4	700,4	5747
4	3582	1527	159,7	268,0	155,8	709,7	6402
5	3714	1439	132,9	225,9	130,1	813,1	6455
6	4082	1599	318,6	249,2	146,4	1045	7440
7	3738	1095	162,4	84,11	< LOQ	578,5	5659
8	2490	602,5	< LOQ	54,77	< LOQ	312,3	3460
9	2914	894,3	< LOQ	79,40	< LOQ	303,8	4192
10	2466	781,3	< LOQ	68,00	< LOQ	247,7	3563
11	2081	915,4	52,29	92,61	46,31	317,8	3506
12	2033	892,6	51,96	87,43	42,28	296,3	3403
13	2065	642,7	< LOQ	56,93	< LOQ	177,0	2941
14	2079	586,4	< LOD	53,04	< LOQ	159,9	2878
15	3892	1127	60,61	94,29	48,64	463,9	5687
16	2969	1117	87,78	116,5	48,51	436,6	4775
17	4119	782,1	< LOD	64,25	< LOQ	205,2	5171
18	2679	569,0	< LOD	53,51	< LOQ	160,5	3462
19	3515	433,2	< LOD	35,51	< LOQ	124,8	4108
20	2310	118,4	< LOD	< LOQ	< LOD	33,73	2462
21	2818	1063	85,25	116,6	46,81	416,6	4546



Graf. č. 6: Hmotnostní koncentrace sumy BTEX v jednotlivých vzorcích dehtu

4.4.2 PAHs

Jak již bylo uvedeno v kap. 3.8.1, na rozdíl od úpravy vzorků před stanovením BTEX nebo n-alkanů bylo nutno vzorky pro stanovení PAHs nejprve přechistit pomocí sloupcové chromatografie. Další odlišností bylo použití vnitřního standardu. Každý roztok vzorku byl přechištěn celkem třikrát a získané vzorky byly následně analyzovány metodou založenou na využití GC-MS. Vyhodnocení naměřených dat bylo provedeno pomocí dvou programů - MSD ChemStation, Build D.00.00.38 a Microsoft Office Excel 2003. Byly získány koncentrace jednotlivých sloučenin PAHs podle US EPA v $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, které byly následně přepočteny přes vnitřní standard a pro každý číslem označený vzorek zprůměrovány. Výsledné průměrné hodnoty koncentrací 16 stanovovaných PAHs v jednotlivých vzorcích jsou uvedeny v následujících tabulkách č. 12–14. Tyto koncentrace byly nakonec ještě přepočteny na množství promývaného plynu, a to analogickým způsobem, který již byl popsán v předešlé kapitole 4.4.1. Získané hodnoty včetně sum jsou uvedeny v tabulkách č. 15–17 a pro každý vzorek dehtu graficky znázorněny v grafech č. 7 a 8.

Tab. č. 12: Průměrné koncentrace jednotlivých sloučenin US EPA PAHs ve vzorcích č. 1–7

vzorek dehtu č.	1 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	3 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	5 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	6 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	7 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
naftalen	705,7	1158,9	1271,5	942,8	365,5	587,1	466,6
acenaftylen	156,5	222,0	366,1	288,0	102,2	179,0	139,0
acenaften	13,23	10,82	34,24	26,91	8,206	13,87	8,232
fluoren	61,79	96,29	161,5	128,4	39,38	72,12	57,65
fenanthren	101,9	199,1	240,1	43,31	44,41	43,94	59,32
anthracen	28,44	59,37	77,54	13,95	13,95	13,95	19,67
fluoranthren	17,38	39,26	70,78	60,29	19,71	39,52	32,51
pyren	17,90	41,15	77,62	67,08	21,73	42,57	34,41
benz[a]anthracen	6,688	15,06	20,67	18,34	5,018	9,644	6,906
chrysen	6,972	14,14	16,78	14,85	4,170	8,088	6,071
benzo[b]fluoranthren	2,526	7,381	9,913	9,832	2,441	5,014	3,558
benzo[k]fluoranthren	0,901	2,838	4,031	3,839	1,068	2,080	1,599
benzo[a]pyren	0,293	0,837	1,292	8,781	2,067	4,231	2,958
indeno[1,2,3-c,d]pyren	0,759	2,402	4,436	3,791	0,744	1,544	0,998
benzo[g,h,i]perylene	0,687	1,888	3,928	3,384	0,788	1,484	0,974
dibenz[a,h]anthracen	0,142	0,320	0,398	0,368	0,068	0,113	0,070

Tab. č. 13: Průměrné koncentrace jednotlivých sloučenin US EPA PAHs ve vzorcích č. 8–14

vzorek dehtu č.	8 [μg·cm ⁻³]	9 [μg·cm ⁻³]	10 [μg·cm ⁻³]	11 [μg·cm ⁻³]	12 [μg·cm ⁻³]	13 [μg·cm ⁻³]	14 [μg·cm ⁻³]
naftalen	407,3	227,7	320,9	139,9	136,9	177,2	179,2
acenaftylen	141,0	40,23	56,36	24,70	19,49	23,50	24,81
acenaften	7,539	3,358	6,351	3,171	3,104	3,931	4,349
fluoren	59,40	12,36	17,50	10,71	8,522	8,453	8,120
fenanthren	42,10	68,11	69,91	68,38	63,20	71,50	66,33
anthracen	13,95	13,95	13,95	13,95	13,95	13,95	13,95
fluoranthren	33,69	4,216	5,831	3,286	2,333	1,890	2,876
pyren	34,90	3,880	5,073	3,155	2,280	1,619	2,668
benz[a]anthracen	7,208	1,666	1,998	1,192	0,787	0,624	0,635
chrysen	6,261	2,376	3,084	1,696	1,275	1,159	1,645
benzo[b]fluoranthren	3,380	0,716	0,807	0,495	0,294	0,283	0,280
benzo[k]fluoranthren	1,757	0,255	0,295	0,216	0,121	0,117	0,115
benzo[a]pyren	2,938	0,619	0,611	0,363	0,188	0,139	0,142
indeno[1,2,3-c,d]pyren	0,974	0,439	0,360	0,245	0,125	0,106	0,048
benzo[g,h,i]perylene	0,953	0,313	0,247	0,218	0,104	0,084	0,079
dibenz[a,h]anthracen	0,083	0,081	0,057	0,048	0,028	0,031	0,029

Tab. č. 14: Průměrné koncentrace jednotlivých sloučenin EPA PAHs ve vzorcích č. 15–21

vzorek dehtu č.	15 [μg·cm ⁻³]	16 [μg·cm ⁻³]	17 [μg·cm ⁻³]	18 [μg·cm ⁻³]	19 [μg·cm ⁻³]	20 [μg·cm ⁻³]	21 [μg·cm ⁻³]
naftalen	521,3	625,1	355,1	381,3	446,2	484,1	283,4
acenaftylen	145,6	137,9	54,26	61,17	146,2	106,6	49,25
acenaften	13,83	16,37	4,399	4,846	8,129	16,186	5,858
fluoren	59,98	44,95	11,06	11,21	53,74	19,65	15,08
fenanthren	45,01	68,21	50,80	79,28	55,19	71,89	52,68
anthracen	13,95	18,26	7,737	13,95	13,95	13,95	13,95
fluoranthren	23,14	13,41	8,939	6,061	28,17	31,94	3,878
pyren	30,05	15,01	9,167	5,621	32,66	37,25	4,661
benz[a]anthracen	8,682	4,500	1,219	1,152	6,508	4,035	1,314
chrysen	8,119	4,086	3,754	3,573	7,039	6,481	1,380
benzo[b]fluoranthren	4,563	2,176	0,963	0,716	3,766	2,667	0,558
benzo[k]fluoranthren	1,906	1,053	0,574	0,333	2,105	1,791	0,349
benzo[a]pyren	6,001	0,330	0,385	0,669	4,678	2,682	0,594
indeno[1,2,3-c,d]pyren	3,925	1,920	0,411	0,182	3,139	0,521	0,390
benzo[g,h,i]perylene	4,346	2,025	0,568	0,263	1,568	2,068	0,341
dibenz[a,h]anthracen	0,174	0,116	0,094	0,092	0,225	0,194	0,074

Tab. č. 15: Přepočítané koncentrace jednotlivých sloučenin US EPA PAHs ve vzorcích č. 1–7

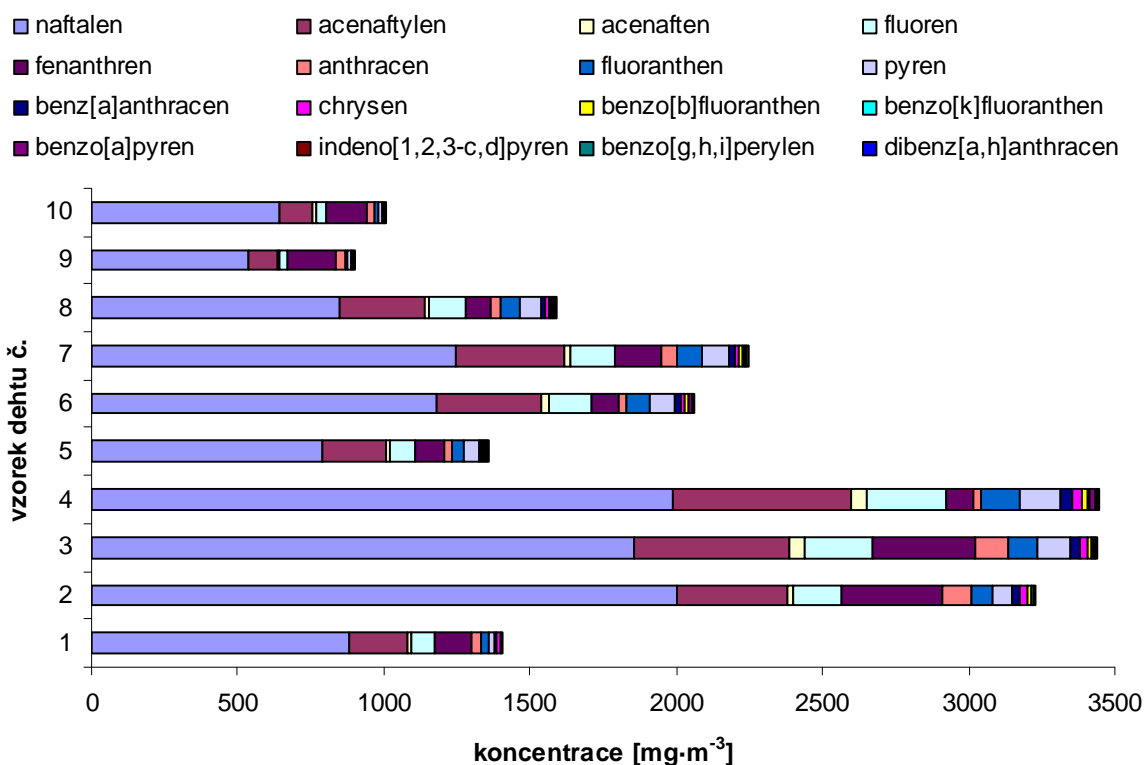
vzorek dehtu č.	1 [mg·m ⁻³]	2 [mg·m ⁻³]	3 [mg·m ⁻³]	4 [mg·m ⁻³]	5 [mg·m ⁻³]	6 [mg·m ⁻³]	7 [mg·m ⁻³]
naftalen	882,2	1999	1853	1989	785,8	1180	1246
acenaftylen	195,7	383,0	533,5	607,6	219,8	359,7	371,2
acenaften	16,54	18,66	49,90	56,78	17,64	27,88	21,98
fluoren	77,23	166,1	235,4	270,9	84,67	145,0	153,9
fenanthren	127,4	343,4	349,8	91,39	95,49	88,31	158,4
anthracen	35,55	102,4	113,0	29,44	30,00	28,05	52,51
fluoranthren	21,73	67,73	103,1	127,2	42,38	79,44	86,81
pyren	22,38	70,98	113,1	141,5	46,71	85,57	91,87
benz[a]anthracen	8,360	25,98	30,12	38,70	10,79	19,38	18,44
chrysen	8,715	24,39	24,45	31,34	8,966	16,26	16,21
benzo[b]fluoranthren	3,158	12,73	14,44	20,75	5,247	10,08	9,499
benzo[k]fluoranthren	1,126	4,896	5,874	8,100	2,296	4,180	4,268
benzo[a]pyren	0,366	1,444	1,882	18,53	4,444	8,504	7,898
indeno[1,2,3-c,d]pyren	0,948	4,144	6,464	7,999	1,600	3,104	2,666
benzo[g,h,i]perylene	0,858	3,257	5,724	7,140	1,694	2,983	2,600
dibenz[a,h]anthracen	0,178	0,552	0,581	0,777	0,147	0,228	0,187
suma	1402	3229	3440	3448	1358	2059	2244

Tab. č. 16: Přepočítané koncentrace jednotlivých sloučenin EPA PAHs ve vzorcích č. 8–14

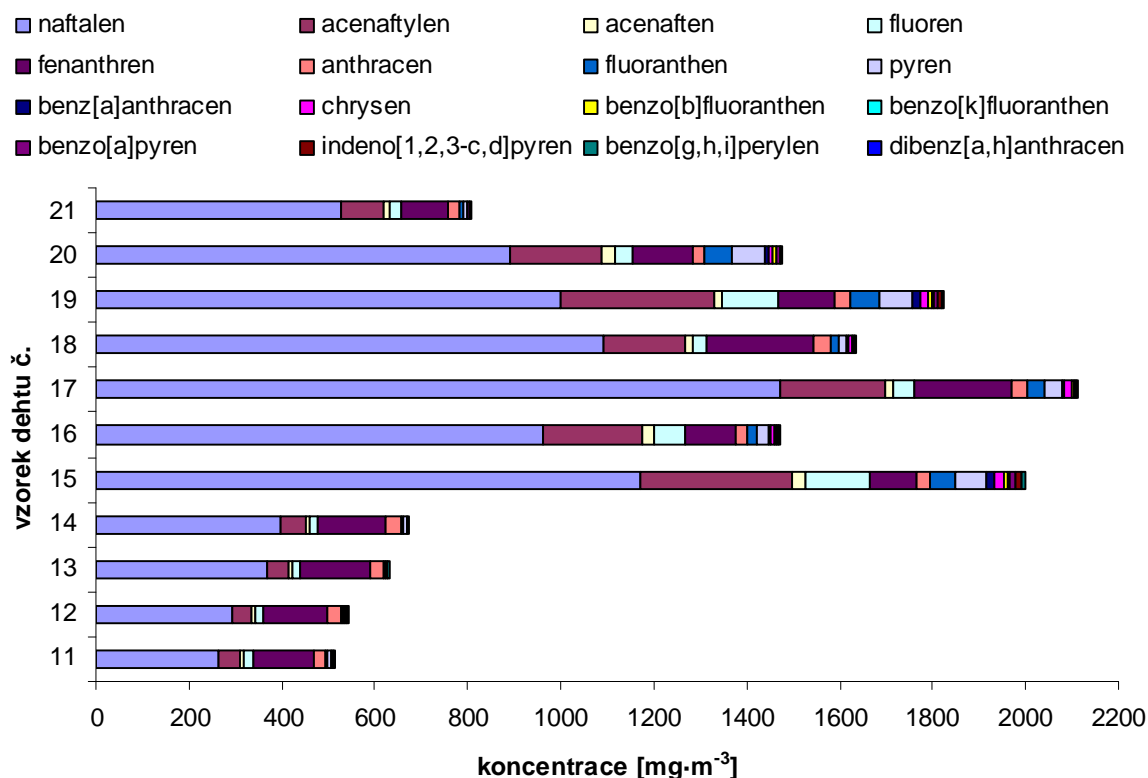
vzorek dehtu č.	8 [mg·m ⁻³]	9 [mg·m ⁻³]	10 [mg·m ⁻³]	11 [mg·m ⁻³]	12 [mg·m ⁻³]	13 [mg·m ⁻³]	14 [mg·m ⁻³]
naftalen	847,2	539,7	641,7	264,5	294,2	366,7	396,0
acenaftylen	293,3	95,36	112,7	46,68	41,91	48,65	54,83
acenaften	15,68	7,959	12,70	5,992	6,675	8,137	9,610
fluoren	123,5	29,30	35,00	20,25	18,32	17,50	17,94
fenanthren	87,57	161,4	139,8	129,2	135,9	148,0	146,6
anthracen	29,02	33,07	27,91	26,37	30,00	28,88	30,84
fluoranthren	70,08	9,993	11,66	6,211	5,017	3,913	6,355
pyren	72,59	9,196	10,15	5,963	4,902	3,351	5,896
benz[a]anthracen	14,99	3,947	3,996	2,253	1,692	1,292	1,404
chrysen	13,02	5,631	6,168	3,206	2,741	2,400	3,635
benzo[b]fluoranthren	7,031	1,697	1,613	0,936	0,632	0,586	0,619
benzo[k]fluoranthren	3,655	0,605	0,589	0,408	0,259	0,242	0,254
benzo[a]pyren	6,111	1,467	1,222	0,685	0,404	0,288	0,314
indeno[1,2,3-c,d]pyren	2,025	1,040	0,719	0,464	0,268	0,219	0,106
benzo[g,h,i]perylene	1,983	0,742	0,495	0,412	0,223	0,175	0,176
dibenz[a,h]anthracen	0,173	0,192	0,114	0,091	0,061	0,065	0,063
suma	1588	901,3	1007	513,6	543,2	630,4	674,6

Tab. č. 17: Přepočítané koncentrace jednotlivých sloučenin EPA PAHs ve vzorcích č. 15–21

vzorek dehtu č.	15 [mg·m ⁻³]	16 [mg·m ⁻³]	17 [mg·m ⁻³]	18 [mg·m ⁻³]	19 [mg·m ⁻³]	20 [mg·m ⁻³]	21 [mg·m ⁻³]
naftalen	1170	962,6	1472	1093	1001	890,7	527,2
acenaftylen	326,9	212,3	224,9	175,4	327,9	196,1	91,61
acenaften	31,06	25,21	18,23	13,89	18,23	29,78	10,90
fluoren	134,7	69,23	45,85	32,14	120,5	36,16	28,05
fenanthren	101,1	105,0	210,6	227,3	123,8	132,3	97,99
anthracen	31,32	28,12	32,07	40,00	31,29	25,67	25,95
fluoranthen	51,95	20,65	37,06	17,38	63,17	58,77	7,214
pyren	67,45	23,12	38,00	16,11	73,25	68,54	8,669
benz[a]anthracen	19,49	6,929	5,053	3,301	14,59	7,425	2,443
chrysen	18,23	6,293	15,56	10,24	15,78	11,93	2,567
benzo[b]fluoranthen	10,24	3,351	3,993	2,053	8,445	4,907	1,039
benzo[k]fluoranthen	4,278	1,622	2,381	0,955	4,720	3,296	0,649
benzo[a]pyren	13,47	0,508	1,597	1,919	10,490	4,935	1,106
indeno[1,2,3-c,d]pyren	8,811	2,957	1,702	0,523	7,039	0,959	0,726
benzo[g,h,i]perylene	9,757	3,118	2,354	0,753	3,517	3,805	0,635
dibenz[a,h]anthracen	0,391	0,178	0,388	0,264	0,506	0,356	0,138
suma	1999	1471	2112	1635	1824	1476	806,9



Graf. č. 7: Zastoupení 16 US EPA PAHs ve vzorcích dehtu č. 1–10



Graf. č. 8: Zastoupení 16 US EPA PAHs ve vzorcích dehtu č. 11–21

4.4.3 n-Alkany

Jak již bylo prezentováno v kap. 3.9.1, pro stanovení n-alkanů byly použity stejné vzorky jako v případě BTEX. Po jejich analýze metodou využívající GC-FID byla získaná data vyhodnocena pomocí programu GC ChemStation, Rev. B. 01.03. Výsledkem byly koncentrace jednotlivých sloučenin ze skupiny n-alkanů v $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Hodnoty těchto koncentrací byly pro každý očíslovaný vzorek zprůměrovány a jsou uvedeny v následujících tabulkách č. 18–20 (sloučeniny, u nichž je v tabulce „–“ nebyly vůbec detekovány). Nakonec bylo ještě nutné přepočítat koncentrace na množství promývaného plynu. Získané hodnoty, včetně sum, jsou i pro tyto analýzy uvedeny v tabulkách č. 21–23 a pro každý vzorek dehtu graficky znázorněny v grafech č. 9 a 10.

Tab. č. 18: Průměrné koncentrace jednotlivých sloučenin n-alkanů ve vzorcích č. 1–7

vzorek dehtu č.	1 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	3 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	5 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	6 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	7 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
dekan C10	32,41	15,59	32,41	20,29	14,78	18,52	8,585
undekan C11	15,14	8,786	8,111	< LOQ	3,514	6,322	-
dodekan C12	13,73	4,244	17,44	13,07	7,883	10,29	< LOQ
tridekan C13	43,70	31,91	-	-	14,27	-	16,866
tetradekan C14	< LOQ	-	< LOQ	4,837	-	6,464	-
pentadekan C15	< LOQ	< LOQ	5,343	< LOQ	8,008	5,577	< LOQ
hexadekan C16	5,980	19,30	21,06	5,314	9,303	7,917	3,251
heptadekan C17	< LOQ	4,486	6,749	< LOQ	< LOQ	5,597	-
oktadekan C18	6,199	9,708	10,08	7,098	< LOQ	7,309	5,033
nonadekan C19	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOQ	-	< LOQ	< LOQ
ikosan C20	< LOQ	-	7,799	< LOQ	< LOQ	6,283	-
henikosan C21	< LOQ	5,962	6,664	5,772	< LOQ	6,705	< LOQ
dokosan C22	-	< LOQ	-	-	-	-	-
trikosan C23	< LOQ	-	< LOQ	-	-	< LOQ	-
tetrakosan C24	-	< LOQ	< LOQ	-	-	-	-
pentakosan C25	-	< LOD	-	-	-	-	-
hexakosan C26	-	-	-	-	-	-	-
heptakosan C27	-	-	-	-	-	-	-
oktakosan C28	< LOQ	-	-	-	-	-	-
nonakosan C29	< LOQ	< LOQ	-	-	-	-	-
triakontan C30	-	-	-	-	-	-	-
hentriakontan C31	-	-	-	-	-	-	-
dotriakontan C32	-	-	-	-	-	-	-

Tab. č. 19: Průměrné koncentrace jednotlivých sloučenin n-alkanů ve vzorcích č. 8–14

vzorek dehtu č.	8 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	9 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	10 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	11 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	12 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	13 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	14 [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
dekan C10	6,212	6,529	5,991	10,74	9,381	6,673	5,237
undekan C11	-	< LOD	-	-	-	-	-
dodekan C12	< LOQ	-	< LOQ	4,716	-	< LOQ	< LOQ
tridekan C13	17,00	10,85	8,908	8,745	7,111	7,287	9,672
tetradekan C14	-	-	-	-	-	-	-
pentadekan C15	4,071	-	-	< LOQ	-	-	-
hexadekan C16	13,40	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
heptadekan C17	-	-	-	-	< LOD	-	-
oktadekan C18	6,452	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	-	< LOD
nonadekan C19	< LOQ	-	-	-	-	< LOQ	< LOQ
ikosan C20	-	-	-	-	-	-	-
henikosan C21	< LOQ	< LOD	< LOD	-	-	-	-
dokosan C22	-	-	-	-	-	-	-
trikosan C23	-	-	-	-	-	-	-
tetrakosan C24	-	-	-	-	-	-	-
pentakosan C25	-	-	-	-	-	-	-
hexakosan C26	-	-	-	-	-	-	-
heptakosan C27	-	-	-	-	-	-	-
oktakosan C28	-	-	-	-	-	-	-
nonakosan C29	-	-	-	-	-	-	-
triakontan C30	-	-	-	-	-	-	-
hentriakontan C31	-	-	-	-	-	-	-
dotriakontan C32	-	-	-	-	-	-	-

Tab. č. 20: Průměrné koncentrace jednotlivých sloučenin n-alkanů ve vzorcích č. 15–21

vzorek dehtu č.	15 [μg·cm ⁻³]	16 [μg·cm ⁻³]	17 [μg·cm ⁻³]	18 [μg·cm ⁻³]	19 [μg·cm ⁻³]	20 [μg·cm ⁻³]	21 [μg·cm ⁻³]
dekan C10	16,86	27,99	< LOQ	5,592	< LOQ	< LOD	22,80
undekan C11	8,554	9,488	-	-	-	8,616	8,990
dodekan C12	8,527	10,83	-	< LOD	-	-	5,778
tridekan C13	23,88	9,052	< LOQ	4,723	6,577	5,937	3,020
tetradekan C14	-	< LOQ	-	-	-	-	-
pentadekan C15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	< LOQ	4,007	-
hexadekan C16	< LOQ	5,589	< LOQ	< LOQ	9,643	3,321	4,076
heptadekan C17	< LOQ	< LOQ	-	-	-	-	-
oktadekan C18	4,395	< LOQ	< LOQ	< LOQ	4,450	< LOQ	< LOQ
nonadekan C19	< LOQ	< LOQ	-	-	-	-	< LOD
ikosan C20	-	< LOQ	-	-	-	-	-
henikosan C21	< LOQ	< LOQ	< LOD	-	< LOQ	< LOQ	< LOD
dokosan C22	-	-	-	-	-	-	-
trikosan C23	-	< LOQ	-	-	-	-	-
tetrakosan C24	-	-	-	-	< LOQ	< LOD	-
pentakosan C25	-	-	-	-	< LOD	< LOD	-
hexakosan C26	-	-	-	-	-	-	-
heptakosan C27	-	-	-	-	-	-	-
oktakosan C28	-	< LOQ	-	< LOQ	< LOQ	-	-
nonakosan C29	-	6,938	4,456	5,195	< LOQ	< LOQ	< LOQ
triakontan C30	-	-	-	-	-	-	-
hentriakontan C31	-	-	-	-	-	-	-
dotriakontan C32	-	-	-	-	-	-	-

Tab. č. 21: Přepočítané koncentrace jednotlivých sloučenin n-alkanů ve vzorcích č. 1–7

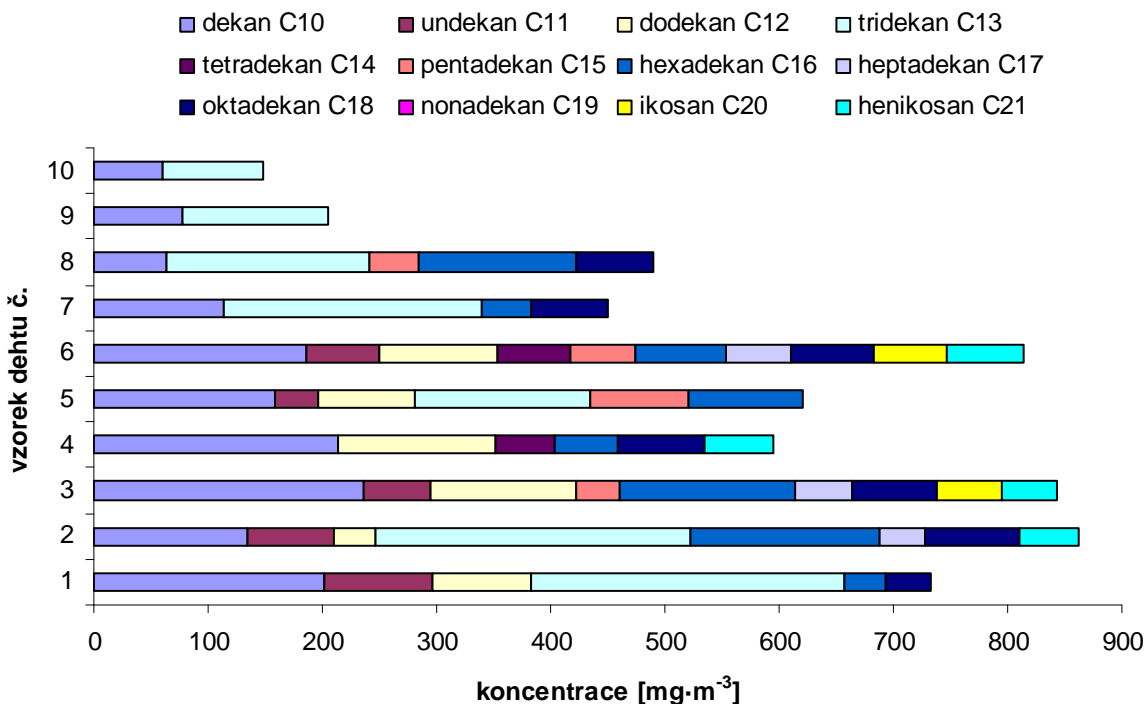
vzorek dehtu č.	1 [mg·m⁻³]	2 [mg·m⁻³]	3 [mg·m⁻³]	4 [mg·m⁻³]	5 [mg·m⁻³]	6 [mg·m⁻³]	7 [mg·m⁻³]
dekan C10	202,5	134,4	236,1	214,0	158,9	186,1	114,6
undekan C11	94,61	75,78	59,10	< LOQ	37,78	63,54	-
dodekan C12	85,81	36,60	127,0	137,9	84,74	103,4	< LOQ
tridekan C13	273,1	275,2	-	-	153,4	-	225,2
tetradekan C14	< LOQ	-	< LOQ	51,03	-	64,96	-
pentadekan C15	< LOQ	< LOQ	38,93	< LOQ	86,09	56,05	< LOQ
hexadekan C16	37,38	166,4	153,5	56,06	100,0	79,56	43,40
heptadekan C17	< LOQ	38,69	49,17	< LOQ	< LOQ	56,25	-
oktadekan C18	38,74	83,73	73,45	74,88	< LOQ	73,46	67,19
nonadekan C19	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOQ	-	< LOQ	< LOQ
ikosan C20	< LOQ	-	56,82	< LOQ	< LOQ	63,14	-
henikosan C21	< LOQ	51,42	48,55	60,90	< LOQ	67,38	< LOQ
dokosan C22	-	< LOQ	-	-	-	-	-
trikosan C23	< LOQ	-	< LOQ	-	-	< LOQ	-
tetrakosan C24	-	< LOQ	< LOQ	-	-	-	-
pentakosan C25	-	< LOD	-	-	-	-	-
hexakosan C26	-	-	-	-	-	-	-
heptakosan C27	-	-	-	-	-	-	-
oktakosan C28	< LOQ	-	-	-	-	-	-
nonakosan C29	< LOQ	< LOQ	-	-	-	-	-
triakontan C30	-	-	-	-	-	-	-
hentriakontan C31	-	-	-	-	-	-	-
dotriakontan C32	-	-	-	-	-	-	-
suma	732,2	862,3	842,6	594,8	621,0	813,9	450,4

Tab. č. 22: Přepočítané koncentrace jednotlivých sloučenin n-alkanů ve vzorcích č. 8–14

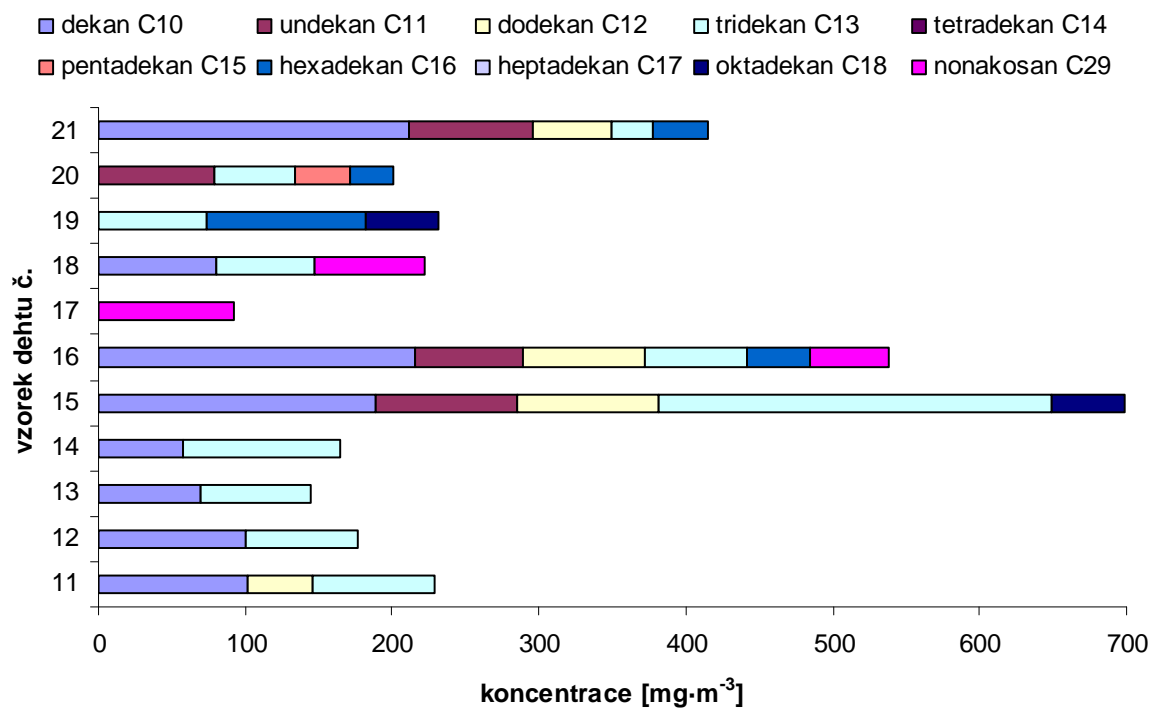
vzorek dehtu č.	8 [mg·m⁻³]	9 [mg·m⁻³]	10 [mg·m⁻³]	11 [mg·m⁻³]	12 [mg·m⁻³]	13 [mg·m⁻³]	14 [mg·m⁻³]
dekan C10	64,60	77,37	59,91	101,5	100,8	69,06	57,86
undekan C11	-	< LOD	-	-	-	-	-
dodekan C12	< LOQ	-	< LOQ	44,56	-	< LOQ	< LOQ
tridekan C13	176,8	128,5	89,08	82,64	76,45	75,42	106,9
tetradekan C14	-	-	-	-	-	-	-
pentadekan C15	42,34	-	-	< LOQ	-	-	-
hexadekan C16	139,4	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
heptadekan C17	-	-	-	-	< LOD	-	-
oktadekan C18	67,10	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	-	< LOD
nonadekan C19	< LOQ	-	-	-	-	< LOQ	< LOQ
ikosan C20	-	-	-	-	-	-	-
henikosan C21	< LOQ	< LOD	< LOD	-	-	-	-
dokosan C22	-	-	-	-	-	-	-
trikosan C23	-	-	-	-	-	-	-
tetrakosan C24	-	-	-	-	-	-	-
pentakosan C25	-	-	-	-	-	-	-
hexakosan C26	-	-	-	-	-	-	-
heptakosan C27	-	-	-	-	-	-	-
oktakosan C28	-	-	-	-	-	-	-
nonakosan C29	-	-	-	-	-	-	-
triakontan C30	-	-	-	-	-	-	-
hentriakontan C31	-	-	-	-	-	-	-
dotriakontan C32	-	-	-	-	-	-	-
suma	490,2	205,9	149,0	228,7	177,3	144,5	164,7

Tab. č. 23: Přepočítané koncentrace jednotlivých sloučenin n-alkanů ve vzorcích č. 15–21

vzorek dehtu č.	15 [mg·m ⁻³]	16 [mg·m ⁻³]	17 [mg·m ⁻³]	18 [mg·m ⁻³]	19 [mg·m ⁻³]	20 [mg·m ⁻³]	21 [mg·m ⁻³]
dekan C10	189,3	215,5	< LOQ	80,15	< LOQ	< LOD	212,1
undekan C11	96,01	73,06	-	-	-	79,27	83,61
dodekan C12	95,71	83,42	-	< LOD	-	-	53,74
tridekan C13	268,1	69,70	< LOQ	67,69	73,74	54,62	28,09
tetradekan C14	-	< LOQ	-	-	-	-	-
pentadekan C15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	< LOQ	36,87	-
hexadekan C16	< LOQ	43,04	< LOQ	< LOQ	108,1	30,55	37,90
heptadekan C17	< LOQ	< LOQ	-	-	-	-	-
oktadekan C18	49,34	< LOQ	< LOQ	< LOQ	49,89	< LOQ	< LOQ
nonadekan C19	< LOQ	< LOQ	-	-	-	-	< LOD
ikosan C20	-	< LOQ	-	-	-	-	-
henikosan C21	< LOQ	< LOQ	< LOD	-	< LOQ	< LOQ	< LOD
dokosan C22	-	-	-	-	-	-	-
trikosan C23	-	< LOQ	-	-	-	-	-
tetrakosan C24	-	-	-	-	< LOQ	< LOD	-
pentakosan C25	-	-	-	-	< LOD	< LOD	-
hexakosan C26	-	-	-	-	-	-	-
heptakosan C27	-	-	-	-	-	-	-
oktakosan C28	-	< LOQ	-	< LOQ	< LOQ	-	-
nonakosan C29	-	53,42	92,36	74,46	< LOQ	< LOQ	< LOQ
triakontan C30	-	-	-	-	-	-	-
hentriakontan C31	-	-	-	-	-	-	-
dotriakontan C32	-	-	-	-	-	-	-
suma	698,4	538,2	92,4	222,3	231,7	201,3	415,4



Graf. č. 9: Zastoupení stanovených n-alkanů ve vzorcích dehtu č. 1–10



Graf. č. 10: Zastoupení stanovených n-alkanů ve vzorcích dehtu č. 11–21

5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo stanovení vybraných organických sloučenin ve vzorcích dehtu, které poskytl Energetický ústav Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně. Konkrétně se jednalo o BTEX, 16 polycyklických aromatických uhlovodíků podle US EPA a 23 n-alkanů. Pro stanovení BTEX a vybraných n-alkanů byly zvoleny metody s využitím GC-FID, v případě 16 PAHs to byla metoda s využitím GC-MS. Bylo dosaženo následujících výsledků:

Stanovení BTEX:

- Nejvyšší koncentrace těchto sloučenin (uvedeno jako suma BTEX) byla zjištěna ve vzorku č. 6, a to $7\,440\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Naopak nejnižší koncentrace byla prokázána ve vzorku č. 20, konkrétně $2\,462\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Co se týče konkrétních sloučenin, nejvyšší zastoupení měl ve všech vzorcích benzen, jehož koncentrace se pohybovala v rozmezí $2\,033\text{--}4\,600\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Naopak nejméně zastoupenou složku představoval m-xylen, jehož koncentrace se nejčastěji pohybovaly pod mezí stanovitelnosti (LOQ).

Stanovení PAHs:

- Koncentrace všech 16 sledovaných PAHs byly kvantifikovány pomocí vnitřních standardů, které obsahovaly 5 deuterovaných zástupců PAHs.
- Vzhledem k velice nízkým mezím detekce a stanovitelnosti, které se pohybovaly řádově v $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-3}$, byly kvantifikovány všechny sledované PAHs.
- Nejvyšší hodnota sumy koncentrací 16 PAHs byla prokázána ve vzorku č. 4, konkrétně $3\,448\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Nejnižší hodnota byla zase určena ve vzorku č. 11, a to $513,6\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Z jednotlivých sloučenin byl nejvíce zastoupen naftalen s koncentracemi v rozmezí $264,5\text{--}1\,999\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Nejméně zastoupenou sloučeninou ve vzorcích byl dibenz[a,h]anthracen s koncentracemi v rozmezí $0,061\text{--}0,777\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Stanovení n-alkanů:

- Ze všech 23 sledovaných n-alkanů byly ve vzorcích přítomny jen některé. Sloučeniny hexakosan (C26), heptakosan (C27), triakontan (C30), hentriakontan (C31) a dotriakontan (C32) nebyly dokonce detekovány v žádném z 21 vzorků dehtu. U ostatních se stanovené koncentrace pohybovaly často pod mezí stanovitelnosti nebo detekce.
- Nejvíce n-alkanů bylo kvantifikováno ve vzorku č. 6, nejvyšší sumu koncentrací n-alkanů však obsahoval vzorek č. 2, konkrétně $862,3\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Nejméně n-alkanů bylo kvantifikováno ve vzorku č. 17, jednalo se pouze o nonakosan (C29) s koncentrací $92,36\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Nejvíce zastoupeným n-alkanem byl tridekan (C13) v rozmezí koncentrací $28,09\text{--}275,2\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, jehož nejnižší koncentrace představovala zároveň nejnižší kvantifikovanou koncentrací.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SKÁLA, Zdeněk a Martin LISÝ. Energetika a biomasa. In: *Efektivní energetika*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2006, s. 14-19. ISBN 80-248-1063-8.
- [2] JAKUBES, Jaroslav, Helena BELLINGOVÁ a Michal ŠVÁB. *Moderní využití biomasy: Technologické a logistické možnosti* [online]. Česká energetická agentura, 2006 [cit. 2012-04-15]. Dostupné z: <http://www.mpo-efekt.cz/dokument/02.pdf>
- [3] PASTOREK, Zdeněk, Jaroslav KÁRA a Petr JEVIČ. *Biomasa: obnovitelný zdroj energie*. Praha: FCC Public, 2004, 286 s. ISBN 80-865-3406-5.
- [4] NOSKIEVIČ, Pavel. *Biomasa a její energetické využití*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 1996, 68 s. ISBN 80-707-8367-2.
- [5] MOSKALÍK, Jiří et al. Zplyňování kontaminované biomasy. In: *Energie z biomasy XI. – sborník příspěvků ze semináře* [online]. Brno, 2010 [cit. 2012-04-15]. ISBN 978-80-214-4243-6. Dostupné z: http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa_xi/papers/enbio-xi.pdf
- [6] ANIS, Samsudin a Z.A. ZAINAL. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2011, roč. 15, č. 5, s. 2355-2377 [cit. 2012-04-15]. ISSN 13640321. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032111000608>
- [7] LI, Chunshan a Kenzi SUZUKI. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification? An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2009, roč. 13, č. 3, s. 594-604 [cit. 2012-04-15]. ISSN 13640321. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032108000063>
- [8] MILNE, T.A. a R.J. EVANS. NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. *Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion* [online]. Golden, Colorado: A national laboratory of the U.S. Department of Energy, 1998 [cit. 2012-04-15]. Dostupné z: <http://www.nrel.gov/docs/fy99osti/25357.pdf>
- [9] Thersites: Classification system. ENERGY RESEARCH CENTRE OF THE NETHERLANDS. *"Thersites": website for tar dew point calculations* [online]. The Netherlands, 2009 [cit. 2012-04-15]. Dostupné z: <http://www.thersites.nl/classification.aspx>
- [10] Tar & tar measurement. *BTG Biomass Technology Group BV* [online]. The Netherlands, © 2012 [cit. 2012-04-15]. Dostupné z: <http://www.btgworld.com/en/rtd/analysis/tar-and-tar-measurement>
- [11] BAUMHAKL, Christoph a Sotirios KARELLAS. Tar analysis from biomass gasification by means of online fluorescence spectroscopy. *Optics and Lasers in Engineering* [online]. 2011, roč. 49, č. 7, s. 885-891 [cit. 2012-04-16]. ISSN 01438166. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143816611000649>

[12] VAN PAASEN, S.V.B. et al. ENERGY RESEARCH CENTRE OF THE NETHERLANDS. *Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases* [online]. The Netherlands, November 2002 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <ftp://ecn.nl/pub/www/library/report/2003/c02090.pdf>

[13] BRAGE, Claes, Qizhuang YU, Guanxing CHEN a Krister SJÖSTRÖM. Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2000, roč. 18, č. 1, s. 87-91 [cit. 2012-04-16]. ISSN 09619534. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953499000690>

[14] MUN, Sung Phil a Chang Sub KU. Pyrolysis GC-MS analysis of tars formed during the aging of wood and bamboo crude vinegars. *Journal of Wood Science* [online]. 2010, roč. 56, č. 1, s. 47-52 [cit. 2012-04-16]. ISSN 1435-0211. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s10086-009-1054-0>

[15] NEUBAUER, Y. Strategies for Tar Reduction in Fuel-Gases and Synthesis-Gases from Biomass Gasification. *Journal of Sustainable Energy & Environment* [online]. 2011, Special Issue, s. 67-71 [cit. 2012-04-16]. ISSN 1906-4918. Dostupné z: http://www.jseejournal.com/JSEE%202011/Special%20Issue/17.%20Strateies%20for%20Tar%20Reduction_Nebauer_p.%2067-71.pdf

[16] MICHEL, Rudy et al. Steam gasification of Miscanthus X Giganteus with olivine as catalyst production of syngas and analysis of tars (IR, NMR and GC/MS). *Biomass and Bioenergy* [online]. 2011, roč. 35, č. 7, s. 2650-2658 [cit. 2012-04-16]. ISSN 09619534. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953411001449>

[17] BTEX Definition Page. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Toxic Substances Hydrology Program* [online]. Last Modified: 10-Aug-2011 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://toxics.usgs.gov/definitions/btex.html>

[18] TECHNICAL OUTREACH SERVICES FOR COMMUNITIES. *BTEX Contamination* [online]. Engineering Research, Michigan State University, 2001 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: http://www.egr.msu.edu/tosc/akron/factsheets/fs_btexpdf.pdf

[19] SARAFRAZ-YAZDI, A., A.H. AMIRI a Z. ES'HAGHI. BTEX determination in water matrices using HF-LPME with gas chromatography–flame ionization detector. *Chemosphere* [online]. 2008, roč. 71, č. 4, s. 671-676 [cit. 2012-04-16]. ISSN 00456535. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653507013586>

[20] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. *Interaction Profile for: Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX)* [online]. U.S. Department of Health and Human Services, 2004 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://www.atsdr.cdc.gov/interactionprofiles/IP-btex/ip05.pdf>

[21] CHEN, Xiaokai, Guoqiang ZHANG, Quan ZHANG a Hong CHEN. Mass concentrations of BTEX inside air environment of buses in Changsha, China. *Building and Environment* [online]. 2011, roč. 46, č. 2, s. 421-427 [cit. 2012-04-16]. ISSN 03601323. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360132310002489>

[22] DÓREA, Haroldo S. et al. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. *Microchemical Journal* [online]. 2007, roč. 85, č. 2, s. 234-238 [cit. 2012-04-16]. ISSN 0026265x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X0600124X>

[23] MAZZEO, Dânia Elisa Christofolletti, Carlos Emílio LEVY, Dejanira de Franceschi DE ANGELIS a Maria Aparecida MARIN-MORALES. BTEX biodegradation by bacteria from effluents of petroleum refinery. *Science of The Total Environment* [online]. 2010, roč. 408, č. 20, s. 4334-4340 [cit. 2012-04-16]. ISSN 00489697. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969710006972>

[24] BUCZYNSKA, Anna Jolanta et al. Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic. *Atmospheric Environment* [online]. 2009, roč. 43, č. 2, s. 311-318 [cit. 2012-04-16]. ISSN 13522310. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231008008455>

[25] KAMAL, M.A. a P. KLEIN. Estimation of BTEX in groundwater by using gas chromatography–mass spectrometry. *Saudi Journal of Biological Sciences* [online]. 2010, roč. 17, č. 3, s. 205-208 [cit. 2012-04-16]. ISSN 1319562x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1319562X10000409>

[26] WAN, C., P. de B. HARRINGTON a D.M. DAVIS. Trace analysis of BTEX compounds in water with a membrane interfaced ion mobility spectrometer. *Talanta* [online]. 1998, roč. 46, č. 5, s. 1169-1179 [cit. 2012-04-16]. ISSN 00399140. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914097003639>

[27] LUNDSTEDT, Staffan. *Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes* [online]. Sweden: Umeå University, 2003 [cit. 2012-04-16]. ISBN 91-730-5452-6. Dostupné z: <http://umu.diva-portal.org/smash/get/diva2:143820/FULLTEXT01>

[28] POPL, Milan a Jan FÄHNRIK. *Analytická chemie životního prostředí*. 3. přepr. vyd. Praha: VŠCHT, 1995, 262 s. ISBN 80-7080-238-3.

[29] Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU). MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČR. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/86>

[30] WINBERRY, William T. a Greg JUNGCLAUS. *Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)* [online]. U.S. Environmental Protection Agency, 1999 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-13arr.pdf>

[31] WĘGRZYN, E. et al. Modified Analytical Method for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Using SEC for Sample Preparation and RP-HPLC with Fluorescence Detection. *Acta Chromatographica* [online]. 2006, č. 17 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: http://www.us.edu.pl/universytet/jednostki/wydzialy/chemia/acta/ac17/zrodla/15_AC17.pdf

[32] AFANASOV, I. M. et al. Determination of polyaromatic hydrocarbons in coal tar pitch. *Journal of Analytical Chemistry* [online]. 2009, roč. 64, č. 4, s. 361-365 [cit. 2012-04-16]. ISSN 1061-9348. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1134/S1061934809040078>

[33] CONOR PACIFIC ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES INC. *The Determination of PAH, PCB and Organochlorine Compounds in Ambient Arctic Air: Part B – Sampling Materials, Preparation, Extraction, Cleanup and Analysis* [online]. Toronto, Ontario, 1999 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: http://www.pops.int/documents/meetings/cop_3/meetingdocs/inf14/GMP%20Guidance%20CD/Annex_5/Annex%205%20%20Arctic%20Network%20Sample%20Prep,%20Extract,%20Analysis.pdf

[34] OCHSENKÜHN-PETROPOULOU, Maria, Angeliki LAMPROPOULOU, Hansjürgen BECKER a Wolfgang SPYRA. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Wooden Railway Beams Impregnated with Coal Tar: Extraction and Quantification by GC-MS. *Microchimica Acta* [online]. 2001-6-5, roč. 136, 3-4, s. 185-191 [cit. 2012-04-16]. ISSN 0026-3672. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/openurl.asp?genre=article>

[35] PETERS, Cathy a Karen HARLIN. *Standard Operating Procedure for the Analysis of PAHs and Atrazine by GC/Ion Trap MS* [online]. Illinois State Water Survey, 1995 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://www.epa.gov/greatlakes/lmmb/methods/gcms5.2.PDF>

[36] ROJAS, Nestor Y., Harvey Andrés MILQUEZ a Hugo SARMIENTO. Characterizing priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in particulate matter from diesel and palm oil-based biodiesel B15 combustion. *Atmospheric Environment* [online]. 2011, roč. 45, č. 34, s. 6158-6162 [cit. 2012-04-16]. ISSN 13522310. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231011008363>

[37] SVOBODA, Jiří. *Organická chemie I*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 291 s. ISBN 80-708-0561-7.

[38] Alkany. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2005-2012 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Alkany>

[39] WADE, L. G. *Organic chemistry*. 6th ed. Upper Saddle River, N.J.: Pearson Prentice Hall, 2006, 1262 s. ISBN 01-318-7151-X.

[40] AHAD, Jason M.E. et al. Sources of n-alkanes in an urbanized estuary: Insights from molecular distributions and compound-specific stable and radiocarbon isotopes. *Marine Chemistry* [online]. 2011, roč. 126, 1-4, s. 239-249 [cit. 2012-04-16]. ISSN 03044203. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420311000636>

[41] GELENCSE, A. et al. Distribution of n-alkanes and PAHs in atmospheric aerosols. *Atmospheric Research* [online]. 1998, roč. 46, 3-4, s. 223-231 [cit. 2012-04-16]. ISSN 01698095. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169809597000641>

[42] ZANJANI, M.K., Y. YAMINI a S. SHARIATI. Analysis of n-alkanes in water samples by means of headspace solvent microextraction and gas chromatography. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2006-08-25, roč. 136, č. 3, s. 714-720 [cit. 2012-04-16]. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406000203>

[43] BRINCAT, David et al. Molecular-isotopic stratigraphy of long-chain n-alkanes in Lake Baikal Holocene and glacial age sediments. *Organic Geochemistry* [online]. 2000, roč. 31, č. 4, s. 287-294 [cit. 2012-04-16]. ISSN 01466380. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0146638099001643>

[44] CALLÉN, M. et al. PAH presence in oils and tars from coal-tyre coprocessing. *Fuel Processing Technology* [online]. 2000, roč. 62, č. 1, s. 53-63 [cit. 2012-04-16]. ISSN 03783820. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382099000624>

[45] VOLKA, Karel. *Analytická chemie II*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995, 236 s. ISBN 80-708-0227-8.

[46] OPEKAR, František et al. *Základní analytická chemie*. 1. vyd. Univerzita Karlova v Praze: Nakladatelství Karolinum, 2002, 201 s. ISBN 80-246-0553-8.

[47] ŠTULÍK, Karel. *Analytické separační metody*. 1. vyd. Univerzita Karlova v Praze: Nakladatelství Karolinum, 2005, 264 s. ISBN 80-246-0852-9.

[48] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie II*. 1. vyd. Vysoké učení technické v Brně: Nakladatelství VUTIUM, 2000, 347 s. ISBN 80-214-1742-0.

[49] MOTYKA, Kamil a Jan HLAVÁČ. *Stručný přehled separačních metod*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2009, 45 s. ISBN 978-80-244-2304-3.

[50] CHURÁČEK, Jaroslav. *Analytická separace látek*. 1. vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1990, 384 s. ISBN 80-030-0569-8.

[51] ČÁSLAVSKÝ, Josef. *Hmotnostní spektrometrie*. Přednáška z předmětu Analytická chemie II na FCH VUT v Brně [cit. 2012-04-16]. Dostupné z oficiálních výukových stránek: <https://www.vutbr.cz/elearning/course/view.php?id=108804>

[52] ČÁSLAVSKÝ, Josef. Úvod do hmotnostní spektrometrie. In: *Analýza organických látek: sborník přednášek z kurzu*. 2., upr. a dopl. vyd. Český Těšín: 2 THETA, 2005, s. 273-281. ISBN 80-86380-29-7.

[53] BERKA, Karel. Seriál o detektivní chemii – Chemické nástroje detektivů. *Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou* [online]. 2007, roč. 6, č. 2 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://ksicht.natur.cuni.cz/pdf/ksicht-serial-6-2.pdf>

[54] VÁVROVÁ, Jaroslava. Detektory v hmotové spektrometrii. *AeskuLab, a.s. Zdravotnická laboratoř* [online]. Litvínov, © 2006 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://www.okbpavlin.cz/prirucka/JVATH.htm>

[55] LISÝ, M. *Čištění energoplynu z biomasy v katalytickém vysokoteplotním filtru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 148 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.

[56] MAGDECHOVÁ, A. *Stanovení organických sloučenin v dehtu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 94 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

[57] STOUPALOVÁ, Michaela et al. Influence of polycyclic aromatic hydrocarbons on earthworms *Eisenia fetida*. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2012, roč. 21, č. 3a, s. 748-754.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AFID	termoionizační detektor
APCI	chemická ionizace za atmosférického tlaku
APPI	fotoionizace za atmosférického tlaku
BTEX	benzen, toluen, ethylbenzen, o-xylen, m-xylen, p-xylen
CI	chemická ionizace
ECN	centrum pro energetický výzkum v Nizozemsku
EI	elektronová ionizace
ESI	ionizace elektrosprejem
FID	plamenový ionizační detektor
GC	plynová chromatografie / plynový chromatograf
GC-FID	plynová chromatografie s plamenově ionizační detekcí / plynový chromatograf s plamenovým ionizačním detektorem
GC-MS	plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí / plynový chromatograf s hmotnostně spektrometrickým detektorem
GLC	plynová rozdělovací chromatografie
GSC	plynová adsorpční chromatografie
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
ICP	indukčně vázané plazma
IMS	spektrometrie iontové mobility
LC	kapalinová chromatografie
LSC	kapalinová adsorpční chromatografie
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
MALDI	desorpce a ionizace laserem za účasti matrice
MS	hmotnostní spektrometrie / hmotnostní spektrometr
PACs	polycyklické aromatické sloučeniny
PAHs	polycyklické aromatické uhlovodíky
PID	fotoionizační detektor
SIM	sledování vybraných iontů
TCD	tepelně vodivostní detektor
TLC	tenkovrstvá chromatografie
TOF	průletový analyzátor
US EPA	americká Agentura pro ochranu životního prostředí